

Förbättrad uppföljning och
styrning av metallurgiska
processer genom tillförlitlig
bestämning av inlösta element
och icke-metalliska
inneslutningar i stålprover –
Innestyr Fas 1

Arne Bengtson och Miroslava Sedlakova, Swerea KIMAB
Pär Jönsson, Ola Ericsson och Andrey Karasev, Kungliga
Tekniska högskolan, Tillämpad processmetallurgi,
Gunilla Runnsjö och Torbjörn Engkvist,
Outokumpu Stainless, Avesta
Astrid Granberg, SSAB Strip Products, Borlänge
Rolf Didriksson, SSAB Plate, Oxelösund

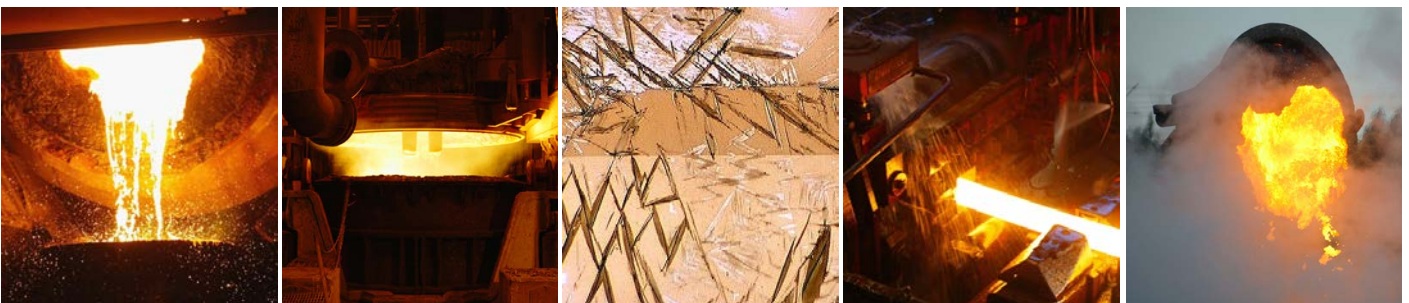


Foto: Stig-Göran Nilsson och Mats Hillert

Sammanfattning

Huvudsyftet med projektet är att få till stånd någon form av processkontroll samt snabb produktkaraktärisering vid ståltillverkning med avseende på inneslutningskaraktistik. Förutsättningarna för detta är modern optisk emissionsspektrometri (OES) utrustad med ”pulse distribution analysis” teknik (PDA) och avancerad databehandling. PDA/OES är långt utvecklad i tidigare projekt. Den övergripande arbetsplanen är att anpassa denna teknologi till processkontroll och produktkaraktärisering, testa, utvärdera och förbättra till ett effektivt verktyg. Detta kräver utveckling inom provtagning, OES datainsamling, metoder för avancerad databehandling samt referensmaterial för verifiering av analysresultat. Inom etapp 1 av projektet har utveckling av provtagare och provtagningsmetodik skett. Provtagning med standard metallkopp har jämförts med provtagning med argonskydd. Slutsatsen är att argonprovtagning är att föredra. Orsaken är att den ger en lugnare fyllning och mindre risk för reoxidation. Effekten på tjocklek och form av provtagare på stelningshastighet och inneslutningsbild har också studerats. Den viktigaste slutsatsen är att en tunn provtjocklek på 6 mm ger en hög stelningshastighet, vilket är positivt för att bevara storleksfördelningen på inneslutningarna under fyllningsförloppet, så att den är representativ för den fördelning som existerar i stålsmältan. Det har också visat sig att provläget i nedre halvan av stålprovtagaren (närmast inloppet) har en jämn storleksfördelning och totalsyrehalt. Den övergripande slutsatsen från provtagningsstudierna är att prover som ska undersökas med PDA/OES bör tas med argonskyddad provtagning, ha en tjocklek av 6 mm och bör analyseras i ett område närmast pinnen på provkroppen.

Inom projektet har ett omfattande vidareutvecklingsarbete av PDA/OES tekniken genomförts, framförallt p.g.a. en anpassning för tillämpningar på rostfritt stål. Resultaten från PDA/OES stämmer generellt sett mycket bra, såväl kvalitativt som kvantitativt, med analyser utförda med mikroskopi (ljusoptisk och SEM/EDS), smältextraktion och våtkemiska metoder. Samtidigt visar resultaten att det finns ett antal begränsningar i tekniken att ta i beaktande, främst att innehållet av kisel och mangan i inneslutningar i regel inte kan bestämmas direkt via signaler från dessa element. Orsaken är att det i de flesta fall finns en alltför hög bakgrund i form av metalliskt innehåll av dessa element, så att signalerna från små inneslutningar försvinner i brus. I många fall kan dock innehållet av kisel och mangan bestämmas indirekt via klassificering av inneslutningstyp baserat på andra element.

Nyckelord:

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

SUMMARY

The main objective of this project 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 workplan is to adapt PDA/OES to process control and product characterisation, test, evaluate and improve the technique to an effective tool in steelmaking. This requires 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. Sampling with metal cup protection has been compared with argon protection. The conclusion is that sampling in argon is preferred. The reason is that argon protection results in calmer filling and less chance of re-oxidation. The effects of thickness and shape of the samples on filling velocity and inclusion characteristics have also been studied. The most important conclusion is that a thin sample of 6 mm gives a fast solidification, which is beneficial in order to maintain the size distribution during filling, making it representative for the size distribution in the steel melt. It has also been that the lower part of the sample (closest to the inlet) has a homogeneous size distribution and total oxygen content. The main conclusions from the work on sampling for PDA/OES is therefore that a) the sampling should be argon protected, b) the sample should be 6 mm thick and c) analysis should be carried out in the area closest to the inlet.

An extensive development of PDA/OES has been carried out within the project, primarily due to the need to adapt the technique to stainless steel applications. The results from PDA/OES shows in general good agreement, both qualitatively and quantitatively, with analytical data from microscopy (light optical and SEM/EDS), melt extraction and wet chemical methods. However, the results also show that there are limitations of the technique that must be considered, primarily that the content of silicon and manganese in most cases cannot be determined directly with PDA/OES. The reason is that in most cases, there is a too high background from the metallic content of these elements, with the result that the signals from small inclusions disappear in the noise. However, in several cases the content of silicon and manganese can be determined indirectly by means of the classification of inclusion types based on other elements.

Keywords:

Steel cleanliness, inclusion, optical spectroscopy, sampling, analysis

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.

För att åstadkomma ytterligare förbättringar i stålframställningsprocesser är det viktigt att få mer tillförlitlig information från de prover som tas ut för processkontroll och produktkontroll. Mer specifikt behöver man få analytisk information som gör det möjligt att styra processer med avseende på icke-metalliska inneslutningar i stålet. Inom detta projekt har vi arbetat med PDA/OES tekniken som möjliggör en snabb bestämning av inneslutningsbilden i stålprov tagna i smältan. Dessutom har vi arbetat med att ta fram optimala provtagare som kan användas i kombination med PDA/OES tekniken.

Denna utveckling bedöms vara nödvändig för att svensk stålindustri ska kunna behålla och utveckla sin marknadsledande position inom specifika marknadssegment för högkvalitativa stålsorter. Speciellt som 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 t ex 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.

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 medelvärden. Utöver detta har OES med gnista visats ha kapacitet för att mycket snabbt detektera icke-metalliska inneslutningar. Denna teknik, mest känd som Pulse Distribution Analysis (PDA), 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.

1.1.1 Grundläggande kunskaper om icke-metalliska inneslutningar

För att genomföra en utveckling av PDA till en metod för produktionskontroll krävs att man har mycket goda grundläggande kunskaper om icke-metalliska inneslutningar; vilka typer

som förekommer, hur de bildas, inverkan på stålets egenskaper etc. 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 som använts i projektet.

1.1.2 PDA/OES - tekniken

Såväl Swerea KIMAB som KTH och några svenska stålföretag har deltagit och deltar för närvarande i Europeiska samarbetsprojekt relaterade till PDA/OES – tekniken [5,6,10], 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 Plate i Oxelösund som börjat använda PDA/OES på detta sätt. Den kunskapslucka som skall fyllas för ett framgångsrikt projekt är att vidareutveckla 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 är 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 har varit ett av huvudspåren i den utförda studien vilket redovisas senare i rapporten.

1.2 Vetenskapligt nyhetsvärde

Inom projektet har betydande grundläggande information om inneslutningar i provtagare tagits fram genom totalsyremätningar, storleksbestämningar i ljusoptiskt mikroskop och sammansättningsbestämning med SEM-EDS. Dessutom har elektrolytisk extraktion utnyttjats framgångsrikt i projektet, vilket innebär att man kan visa ett säkert samband mellan PDA-data för driftprover och slutprodukten för motsvarande charge. Därigenom har vi visat att det är möjligt att åstadkomma processtyrning även m.a.p. inneslutningskaraktäristik. Bakom detta ligger givetvis väsentliga framsteg såväl inom provtagning som avancerad databehandling av PDA/OES analysdata. Resultaten gällande provtagning har publicerats på en internationell konferens i Argentina samt i en licentiatavhandling på KTH.

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 projektmål:

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) utveckling av provtagningsteknik; 2) utveckling av och analys med PDA/OES samt analys av prover från driftsförsöken med såväl denna teknik som etablerade analystekniker. Givetvis har dessa arbeten utförts interaktivt med återkoppling från analyserna till provtagningsutvecklingen.

3.1 Provtagningsteknik

För att utveckla provtagningstekniken gjordes försök i driftskala med syfte att inledningsvis kartlägga storleksfördelning och sammansättning hos icke-metalliska inneslutningar i stålprover tagna i produktion. Dessutom har homogenitet på inneslutningar i olika delar av provtagaren kartlagts i syfte att visa vilken del av provet som ger de bästa förutsättningarna för en reproducerbar analys med PDA/OES tekniken. Experimentella studier av fyllnings- och stelningsförloppet av stålprovtagare har genomförts. Detta arbete har haft stort fokus på att hitta kritisk relevant information gällande närvaro av element i inneslutningar som kan tyda på bildning av exogena inneslutningar. Man har även studerat hur fyllningsförhållandena kan optimeras så att framtida PDA/OES bestämningar kan göras på bästa reproducerbara sätt.

Följande aktiviteter har genomförts:

1. Driftsförsök

- a) Uttag av stålprover i smälta samt från gjutet material vid målverken Outokumpu Stainless Avesta Works och SSAB Strip Products, Luleå. Uttag av prover för PDA/OES bestämning och mikroskopi
- b) Storleksfördelning av inneslutningar i storleksklass 2.8 till 40 mikrometer bestämdes med ljusoptiskt mikroskop och klassificering enligt SS111116 (JK skala II). Utfördes hos SSAB Strip Products, Borlänge. Sammansättningen av inneslutningarna bestämdes genom användande av svepelektronmikroskopi.
- c) Utvärdering av resultat från sammansättningsanalys med hjälp av slagatlas och Thermo-Calc beräkningar för att hitta teoretiska förklaringar till bildandet av inneslutningar som hittas i olika delar av processen.
- d) Studier av provtagarens homogenitet med avseende på inneslutningsfördelning och porbildning i olika delar av provtagaren.

Vid försöken som utfördes i stål under driftsförhållanden analyserades proven med PDA/OES av forskare på Swerea KIMAB samt Outokumpu Stainless Avesta Works.

2. Optimering av fyllningsförhållande för provtagare

Studier av strömningsförhållanden under fyllning av provtagare har utförts med användande av matematisk modellering. Detta inkluderar viktiga parametrar som inverkan av turbulens på strömningsbilden och inneslutningars transport i smältan under fyllningsförloppet. Syftet var att studera hur geometrin på provtagarna eventuellt kan ändras så att analysernas reproducerbarhet blir bättre.

3.2 Analys med PDA/OES och andra tekniker

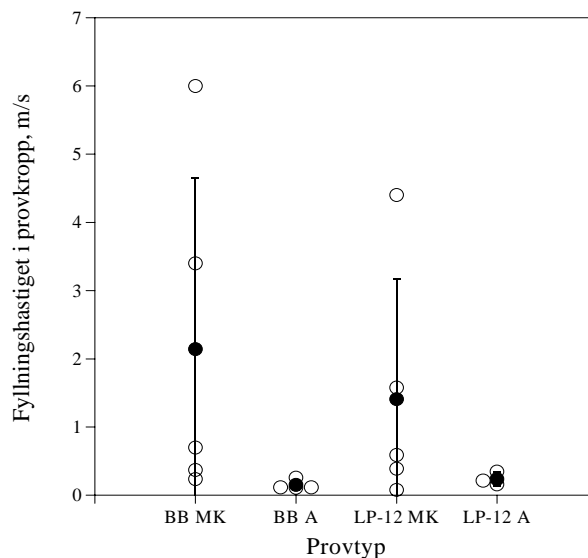
Prover som tagits fram inom projektet har analyserats med PDA/OES. Ett antal utvalda prover har även analyserats och utvärderats med ett flertal etablerade analystekniker, såväl metallografiska som kemiska. Proverna utgörs av prover från smälta och prover uttagna direkt efter stränggjutning. Arbetet har uppdelats i följande aktiviteter:

1. PDA-analys har utförts med tre moderna OES spektrometrar av olika fabrikat. De använda spektrometrarna är ARL 4460 (SSAB Plate i Oxelösund), Spectrolab M10 (Outokumpu Stainless i Avesta) samt Quantron Q8 (har ställts till förfogande av Bruker AXS Nordic AB). Analysbetingelserna har optimerats för de olika stålsorterna.
2. Data från PDA-analyserna har utvärderats med avancerad beräkningsteknik. Dels har en modell för kvantitativ utvärdering, framtagen inom tidigare projekt, utvecklats och anpassats för fler tillämpningar. I samband med detta har även särskilt anpassad mjukvara tagits fram för utvärdering av PDA data från Spectrolab M10.
3. Totala halterna av syre har bestämts noggrant genom smältextraktion. I några prover har bestämningar gjorts i olika delar av proverna, för att avgöra var i provkroppen PDA-analyserna bäst skall utföras. Resultaten har verifierats med certifierade referensmaterial (CRM).
4. Totala halterna av kväve, kol och svavel har bestämts noggrant genom smältextraktion i ett flertal prover. Resultaten har verifierats med certifierade referensmaterial (CRM).
5. Fördelningen av inneslutningar efter storlek och typ (sammansättning) har bestämts med SEM-EDS i ett antal utvalda prover.

4. FORSKNINGRESULTAT

4.1 Utveckling av provtagning

För att säkerställa processprover av hög kvalitet har provtagningskampanjer genomförts på Outokumpu Stainless Avesta Works och SSAB Strip Products, Luleå. Två olika system för att förhindra toppslag från att kontaminera provet har utvärderats: argonskydd (A) och metallkoppsskydd (MK). Vidare har tre olika provgeometrier testats: i) Lollipop med en tjocklek av 6 mm (LP-6 MK och LP-6A), ii) Lollipop med en tjocklek av 12 mm (LP-12 MK och LP-12 A) och iii) Björneborgsprovtagare (BB MK och BB A). Under provtagningskampanjerna har fyllningshastighet hos de olika provtyperna mätts för att utvärdera repeterbarheten. Resultaten visar att typen av slaggskydd har stor betydelse för fyllningshastigheten. Det har visat sig att argonskyddade prover har mycket högre repeterbarhet gällande fyllnadshastigheten och att det därför är enklare att bestämma fyllningstid hos dessa typer av prover.



Figur 1: Uppmätt fyllningshastighet i olika provtagare. De argonskyddade typerna (BB A och LP-12 A) uppvisar väsentligt mycket bättre repeterbarhet än de med metallkoppsskydd (BB MK och LP-12 MK).

I praktiken kan detta leda till en högre andel prov för driftanalys godkänns. De lägre fyllningshastigheterna hos argonskyddad provtagning bör även ge en lugnare fyllning med mindre turbulens. Detta antas vara till fördel för flödesbilden i provtagaren och resultera i en homogenare inneslutningsbild i provet. Förutom fyllningshastighet i kroppen av provtagare har hastigheten mätts i flera olika delar av pinnen på Björneborgsprovtagare. Detta gjordes för att närmare studera fyllningsförloppet för att få bättre mer data som i sin tur kan användas för randvillkor och för att validera matematisk modellering. Utöver fyllningshastighet har även stelningshastighet mätts. Stelningshastigheten antas ha en påverkan på storleksfördelningen av inneslutningar och främst positionen på topparna för sekundära och primära inneslutningar. Detta diskuteras närmare i referens 1. Vidare kan även data för stelningshastighet användas i närmare studier av stelningsförloppet av provtagare med hjälp av matematisk modellering.

I referens 1 redovisas en licentiatavhandling som skrivits av Ola Ericsson som behandlar arbetet med utveckling av provtagningsteknik som utförts inom detta projekt.

4.2 Karakterisering av inneslutningar med mikroskopi

Ljusoptisk mikroskopi är den klassiska metoden för klassning av inneslutningars form (typ) och mängd i bearbetat material. Det finns ett flertal standardiserade metoder med bildskalor för detta, t ex ASTM E45, DIN 50602, SS 11 11 16, EN 10247, ISO 4967. De flesta kundkrav är relaterade till dessa standarder och anges som max-betyg för respektive inneslutningstyp. Vidare kan resultat enligt frekvensmetod (frekvensen av olika betyg) krävas. I flera fall anges renhet som inneslutningsindex, t ex K-värden enl DIN 50602. Bedömning av inneslutningar enligt nämnda standarder görs alltmer genom automatisk bildanalys, men här är det viktigt att inverkan av eventuella defekter från provberedningen beaktas, så att inte dessa detekteras som ”falska” inneslutningar. De moderna systemen möjliggör manuell efterkontroll av synfälten, så att dessa fel kan sorteras bort.

SS 11 11 16 har en speciell princip, nämligen att operatören för varje synfält klassar inneslutningar enl form och i storleksklasser enl lognormal storleksfördelning. Speciell mjukvara WinPCMIC används för beräkning av resultat som fysikaliska parametrar area%,

längd mm/mm² och antal/mm². Andra resultatpresentationer är transformering till betyg enligt andra standarder, storleksfördelning, formfaktorer. Metoden har använts under många år i avancerad process- och produktutveckling relaterad till renhet.

SEM-EDS är en metod för inneslutningskaraktärisering omfattande både sammansättning och 2D-storleksfördelning. En standard ASTM E 2142 finns.

Metoden kan användas manuellt för att skapa en överblick av inneslutningar karakteristiska för stålprovet, eller automatiskt för att möjliggöra statistisk beräkning och erhålla storleksfördelning. Den automatiska metoden omfattar i princip två steg: a) detektion av inneslutningspartiklar (mörk kontrast med backscatterelektron-detektor) tillsammans med mjukvara som söker över ett förutbestämt område, b) på varje bild utförs sedan en snabb EDS-analys på alla inneslutningar som ger mörk kontrast mot den ljusare stålmatrisen.

Metoden kräver noggrann provberedning i form av slipning och polering som kan vara tidsödande. Att avsöka ett provområde på 10x10 mm tar någon timme, vilket gör att SEM-EDS inte kan användas in-line för inneslutningsanalyser. Vid analys av små inneslutningar 1-3 mikrometer (typiska i lollipop-prov från smälta) erhålls också störningar från omgivande stålmatris.

Riktigheten hos de statistiska data som erhålls efter en automatiserad körning har diskuterats. Det har visats, att analyserna är både operatörs- och instrumentberoende.

4.2.1 B-faktorer med SEM-EDS.

Efter SEM-analys kan s.k. B-faktorer för inneslutningselementen beräknas. B-faktorn för ett element anger koncentrationen bundet till inneslutningar i provet och beräknas approximativt med hjälp av följande formel

$$c_{incl}^i \approx B_i = \frac{0,5}{A} \cdot \sum_{j=1}^N (a_j \cdot c_j^i),$$

c = koncentration, A = totalt avsökt area, a_j = area för inneslutningen j, ⁱ = element,

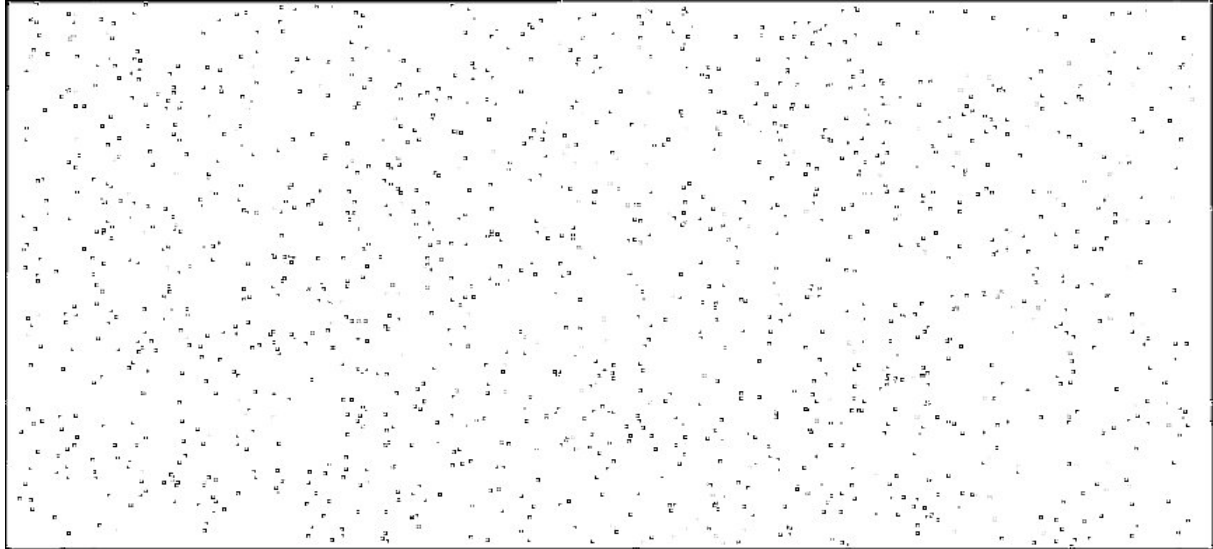
j = analyserad inneslutning.

Utvärdering av B-faktorer ingår oftast inte i rutinmässiga SEM-EDS analyser. Här krävs ytterligare arbete för att säkerställa noggrannheten och möjliggöra adekvata jämförelser med B-faktorer erhållna från PDA-OES.

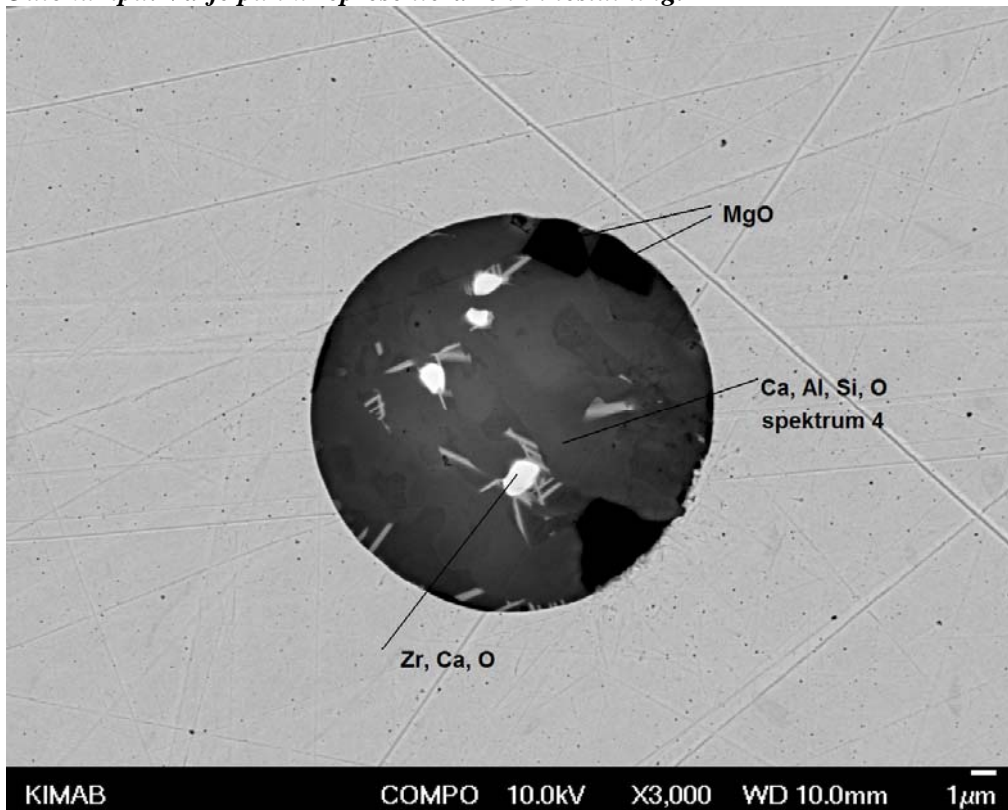
4.2.2 Resultat från Swerea KIMAB

Några av de prover som togs upp av KTH under provtagningskampanjen på Outokumpu i Avesta analyserades med Inca Feature (EDS i SEM) med avseende på främst homogenitet.

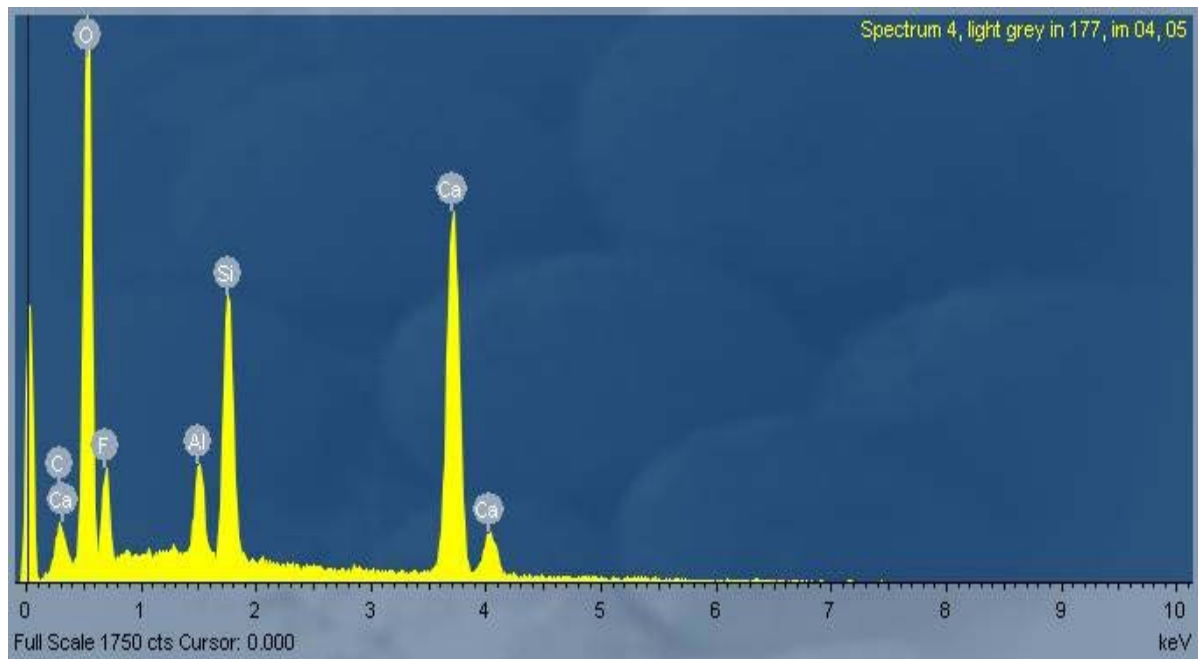
Två stycken prover från skänkugnsbehandlingen (stålsort ASTM 304) karakteriserades noggrant. En yta av 10 x 21 mm undersöktes. Resultaten tyder på att inneslutningarna var homogent fördelade över hela den analyserade ytan, se figur 2. Inneslutningarnas diameter varierade från 1 µm upp till 39 µm. De få mycket stora inneslutningarna var mycket komplexa och bestod oftast av Al, Si och Ca oxider. Figur 3 visar en komplex inneslutning som består i huvudsak av Ca, Al, Si och O, se EDX spektrum i figur 4.



Figur 2: Förenklad avbildning av inneslutningarnas placering över undersökt yta (Stage MIMIC Display) visar homogen fördelning av oxidiska och komplexa inneslutningar i prov 1358 från Outokumpu. Varje punkt representerar en inneslutning.

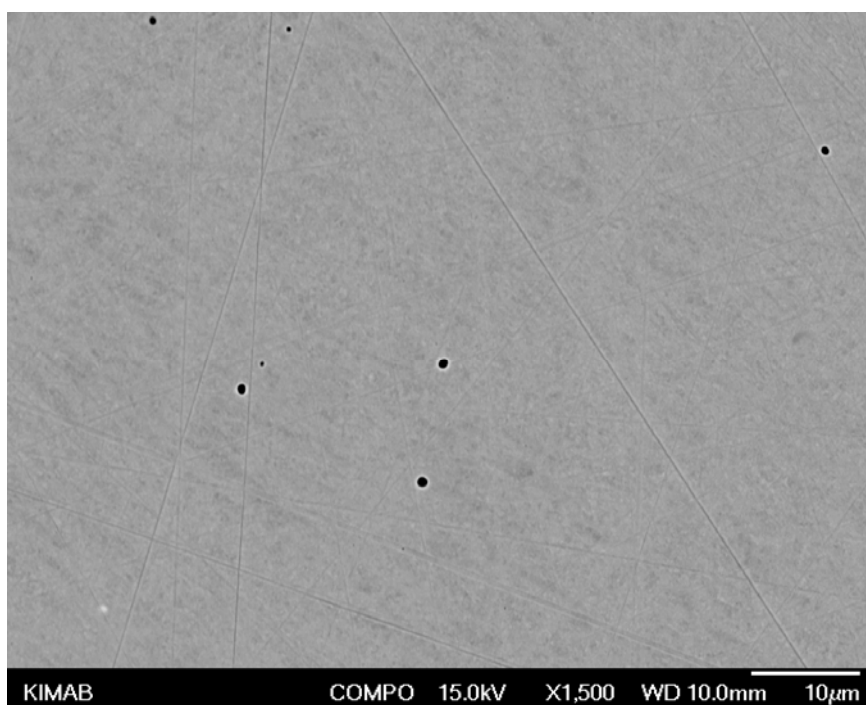


Figur 3: En stor, mycket komplex inneslutning i Outokumpu prov 60.



Figur 4: Spektrum 4 för markerat område av inneslutningen i figur 3, som visar att den består i huvudsak av Ca, O, Si och Al.

Ett prov med beteckningen X1670-30X från SSAB Strip Products har också studerats, se figur 5. De i bilden synliga inneslutningarna är mycket små, ca 1 μm .



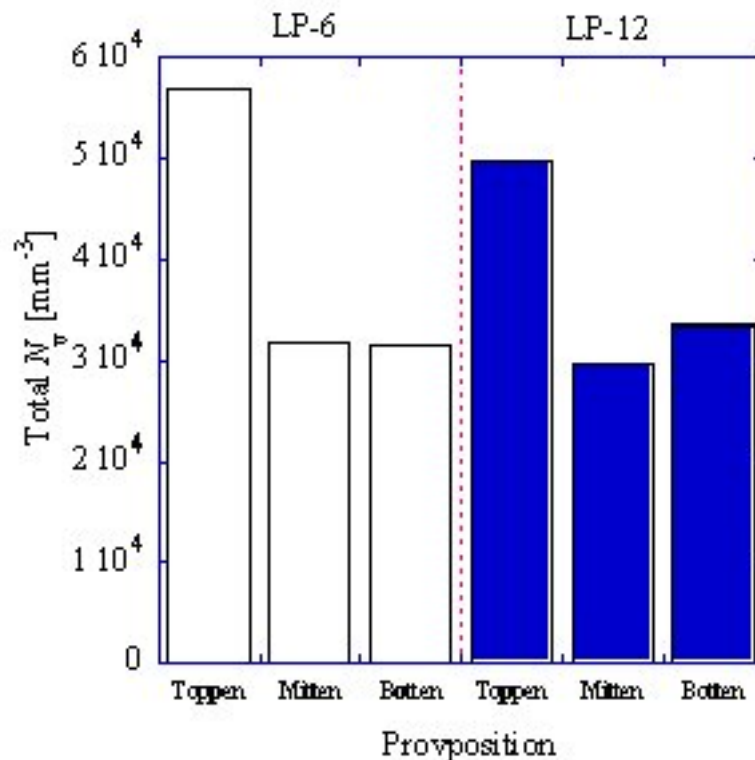
Figur 5: Små, runda inneslutningar i prov X1670-30X.

En EDX analys visar att inneslutningarna i figur 5 i huvudsak består av CaS.

Fullständiga analysresultat med Inca Feature av ett antal prover ur projektet ges i bilaga 5.

4.2.3 Resultat från KTH

SEM/EDS har använts för att karakterisera inneslutningar i Lollipop-prover. För att kontrollera homogeniteten i provet och därmed kunna bestämma lämplig analysposition har storleksfördelning i toppen, mitten och botten av Lollipop 6 mm och 12 mm undersökts med elektrolytisk extraktion följt av SEM/EDS. Med hjälp av sammansättningsanalys och utseende på storleksfördelning har sekundära och primära inneslutningar kunnat separeras. De sekundära inneslutningar bildas under stelning av provet och är inte intressanta när det gäller processuppföljning (sekundära inneslutningar som bildas vid gjutning/svalning av stålämnen har däremot stor betydelse för egenskaper för slutprodukten). I de aktuella snabbkylda lollipop-proverna vill man enbart analysera de primära inneslutningarna, vilka är de som existerar i smältan vid ställtillverkningen. De sekundära inneslutningarna visade sig innehålla primärt Al-O samt i vissa fall spårämnen såsom Ti. De primära inneslutningarna innehöll Ca-Al-Si-Mg-O. Förekomsten av denna typ av inneslutningar har även bekräftats genom Thermo-Calc beräkningar. I figur 6 presenteras resultaten och de visar att mittenzonen och bottenzonen visar på lika antal och lika storlek av primära inneslutningar medan toppzonen innehåller ett större antal inneslutningar.



Figur 6. Totalt antal inneslutningar i olika delar av Lollipop-prover. LP-6 0 6 mm tjocklek och LP-12 = 12 mm tjocklek.

Detta resultat betyder att bestämning av storleksfördelning bör ske i mitten- och bottenzonen för att repeterbarheten ska bli så bra som möjligt. Analys i toppzonen av provet bör göras om antalet inneslutningar är kritiskt för stålsorten. Detaljer ges i referens 1.

4.2.4 Resultat från SSAB

Slipning och polering har gjorts på 10 prover för att få en tillfredställande yta för ljusoptisk inneslutningsbedömning. Majoriteten av dessa prover visade sig innehålla ett stort antal porer i samma storleksklass som de inneslutningar som skulle bedömas. Porerne gjorde att visuell bedömning av inneslutningar var omöjlig i de flesta fall. Dock gick bedömningen att genomföra på två av proverna, X1800-02 och X1685-02A.

Bedömningen gjordes vid 400X förstoring med hjälp av WinPCMIC. Förutsättningar för mätningarna ses i tabell 1 och 2. Alla inneslutningar bedömdes som D-typ eftersom någon bearbetning som påverkar inneslutningarnas form inte gjorts.

Tabell 1: WinPCMIC förutsättningar.

| | |
|-------------------------|----------------------|
| Synfältsdiameter: | 0,35 mm |
| Förstoring i mikroskop: | 400 |
| Bedömd area: | 9,62 mm ² |
| Antal bedömda synfält: | 100 |

Tabell 2: Minsta inneslutningsbredd att bli klassificerad i varje klass. . OBS! Klassgränserna är modifierade för ett speciellt mikroskop.

| | Storleksklass T | | Storleksklass M | | Storleksklass H | | Storleksklass P | |
|---------|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|
| | Skaldel | µm | Skaldel | µm | Skaldel | µm | Skaldel | µm |
| D – typ | 0.53 | 1.2 | 1.05 | 2.5 | 2.11 | 4.9 | 4.21 | 9.9 |

Bedömning av inneslutningsmängd och storlek visas sammanfattat i Tabell 3. Resultatet överensstämmer inom rimliga ramar med PDA-mätningar som gjordes i Oxelösund på samma prover, se tabell 8. Slutsatsen blir att ljusoptiska mätningar utförda på dessa två prover verifierar PDA-mätningarnas riktighet.

Tabell 3: Bedömning av inneslutningsmängd och storlek..OBS! Klassgränserna är modifierade för ett speciellt mikroskop.

| Prov | | T≥1.2µm | M≥2.5µm | H≥4.9µm | P≥9.9µm |
|----------|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|
| X1800-02 | Area (%) | 0.00826 | 0.00882 | 0.00282 | 0.00005 |
| | Längd (mm/mm ²) | 0.0595 | 0.0320 | 0.00509 | 0.00024 |
| | Antal/mm ² | 34,0 | 9.15 | 0.728 | 0.104 |
| X1685-02 | Area (%) | 0.00437 | 0.00601 | 0.00725 | 0.0102 |
| | Längd (mm/mm ²) | 0.0315 | 0.0218 | 0.0131 | 0.00366 |
| | Antal/mm ² | 18,0 | 6.24 | 1.87 | 0.104 |

4.2.5 Resultat från Outokumpu

Outokumpus stål (18/8-typ) innehöll för få och för små inneslutningar för rutinmässig mikroskopering, I projektets fortsatta provtagning byttes därför till en molybdenlegerad syrafast stålsort för uppföljning. Det visade sig att Mo störde SEM-EDS analysen med för höga falska sulfider som resultat.

4.2.6 Sammanfattning av mikroskopiundersökningarna

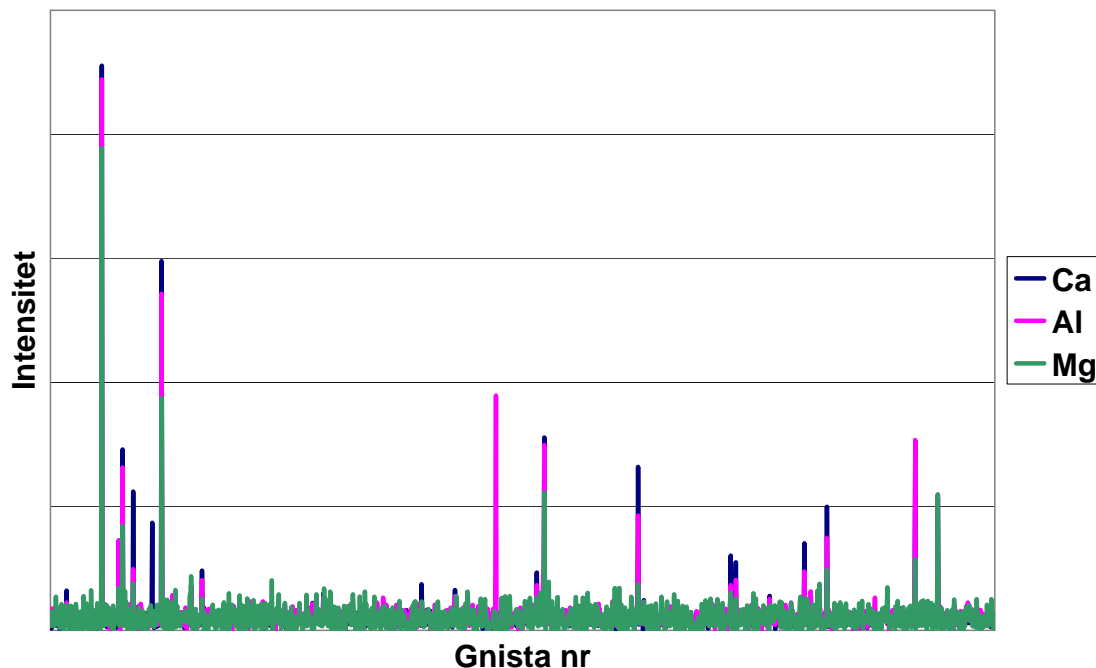
Ljusoptiskt mikroskop och svepelektronmikroskop har använts för att karaktärisera processprover tagna inom projektet. Vid undersökning utförd hos SSAB Strip Products, Borlänge, på argonskyddade Lollipop-prover från SSAB Strip Products, Luleå visade det sig att dessa ofta innehåller en stor mängd mikroporer. Vid storleksbestämning av inneslutningar med ljusoptiskt mikroskop stör dessa analysen då det är svårt att skilja por och inneslutning åt enbart genom dess utseende. Det gör att storleksbestämning med ljusoptiskt mikroskop inte är att rekommendera i dessa fall. Då en por består av argon eller luft kommer den att visa på samma kemiska sammansättning som det underliggande stålet om en kemisk analys utförs. Det gör att dessa porer inte påverkar provanalys med PDA/OES. Porer kan även på detta sätt skiljas från en inneslutning om tvärsnittsanalys utförs med SEM/EDS.

4.3 Analyser med PDA/OES

PDA/OES-tekniken baseras på att signalerna, i form av emissionsintensiteter från ett stort antal grundämnen, registreras från var och en av de flera tusen gnistor som utgör en normal analys med gnist-OES. Det finns tre viktiga förutsättningar för att en sådan mätning skall ge en god och i huvudsak komplett bild av de icke-metalliska inneslutningar som finns i materialet:

- Den volym som avverkas av varje gnista är väsentligt mycket större än volymen av de flesta i materialet förekommande inneslutningar.
- Antalet icke-metalliska inneslutningar/volymsenhet är inte större än att de flesta gnistor träffar bara metall.
- De inneslutningar som finns (eller snarare de som är av analytiskt intresse) är tillräckligt stora för att ge ett tydligt utslag på intensiteten för minst ett ingående grundämne.

För de flesta stålsorter är alla ovanstående kriterier uppfyllda för s.k. primära inneslutningar, vilka är de som är av metallurgiskt intresse. Ett typiskt s.k. ”pulsogram” med råintensitetsdata från en PDA-analys visas i figur 7.



Figur 7: Del av "pulsogram" från PDA-analys av ett stål, 1500 gnistor.

I figur 7 ser man att ett antal gnistor har tydligt förhöjda intensiteter av Ca, Al och Mg, orsakade av inneslutningar med stort innehåll av dessa element. Vidare ser man att i ett antal gnistor har man förhöjda intensiteter av alla tre elementen, i några endast två element, samt några endast ett element. Informationen om vilka element som korrelerar till varandra används till att identifiera olika klasser av inneslutningar. Litteratur som beskriver utvecklingen av PDA/OES finns i referenserna 2-6. En mer detaljerad beskrivning av utvärdering av PDA data, med den senaste utvecklingen inom detta projekt, ges i referens 7.

4.3.6 Resultat från Swerea KIMAB

Ett antal prover från provtagningskampanjer på Outokumpu Stainless, Avesta och SSAB Strip Products, Luleå har analyserats med PDA/OES och utvärderats enligt den metod som beskrivs i referens 1. Mätningarna gjordes hos SSAB Plate i Oxelösund. Proven frästes rena och mättes med 5 avgnistningar/prov. Analysen utfördes med en gnistkondition (beteckning 16 i instrumentets mjukvara) som avverkar ca 110 ng per gnista.

Ett begränsat antal försök har gjorts hos Outokumpu Stainless med två olika provtagare; LSHR (Liquid Sampling Hot Rolling) och BB (Björneborg). I tabell 4 redovisas PDA/OES resultat från sådana prover tagna ur samma charge, uttryckt som B-faktorer i $\mu\text{g/g}$ (ppm) för Mg, Ca, Al, Ti och S.

Tabell 4: B-faktorer i prover tagna med olika provtagare från en charge ($\mu\text{g/g}$).

| $\mu\text{g/g}$ | Mg | Al | Ca | Ti | S |
|-------------------|------|------|----|------|------|
| 81108-LSHR | 0.16 | 0.51 | 1 | 0.11 | 0.16 |
| 81108-BB | 0.08 | 0.24 | 2 | 0.22 | 0.18 |

Resultaten visar samma storleksordning av samtliga element, men med variationer av en faktor två i flera fall. Det går dock inte att avgöra ur dessa resultat om detta har med

provtagningstekniken att göra, eller endast avspeglar statistiska ”normala” variationer p.g.a. viss inhomogenitet i materialet m.a.p. inneslutningar.

Resultat från fyra ”lollipop” prover från en av kampanjerna hos Outokumpu Stainless redovisas i tabell 5. (1358 = stålsort 304. Prov 60 = slutet av skänkgugn)

Tabell 5: B-faktorer i prover från Outokumpu bestämda med PDA/OES ($\mu\text{g/g}$).

| $\mu\text{g/g}$ | Mg | Al | Ca | Ti | S |
|-----------------|-----|-----|----|------|-----|
| 1358-2 | 0.1 | 0.4 | 3 | 0.14 | 0.2 |
| 1358-4 | 0.3 | 3.3 | 2 | 0.25 | 0.2 |
| 1358-5 | 0.2 | 0.1 | 2 | 0.05 | 0.2 |
| Prov 60 | 0.9 | 2 | 15 | 0.05 | 4 |

En kortfattad beskrivning av märkning av proverna från SSAB efter stålsort ges i tabell 6a. RH och CAS (egentligen CAS-OB) är namn på processer under ståltillverkning. Vid RH-processen vakuumbehandlas stålet för att t.ex. sänka kolhalten till mycket låga nivåer. CAS är en skänkmetsallurgiprocess där stålet värms och slutlegering sker. En ytterligare förklaring till kodningen efter olika behandlingssteg ges i tabell 6b. I två fall anges med tilläggsbeteckningen ”met” att provtagning skett med konventionellt metallskydd, i övrigt har argonskyddad provtagning använts.

Tabell 6a: Kodning av prover från SSAB enligt typ av behandling.

| Charge nummer | Typ av behandling |
|---------------|--|
| X1800 | RH, SiAl-tätat, C-Mn stål |
| X1670 | CAS, SiCa-behandlat, låglegerat |
| X1673 | CAS, SiCa-behandlat, C-Mn stål med Al, Nb, V och/eller Ti |
| X1819 | RH, SiAl-tätat, Borstål |
| X1685 | CAS, SiCa-behandlat, C-Mn stål med Al, Nb, V och /eller Ti |

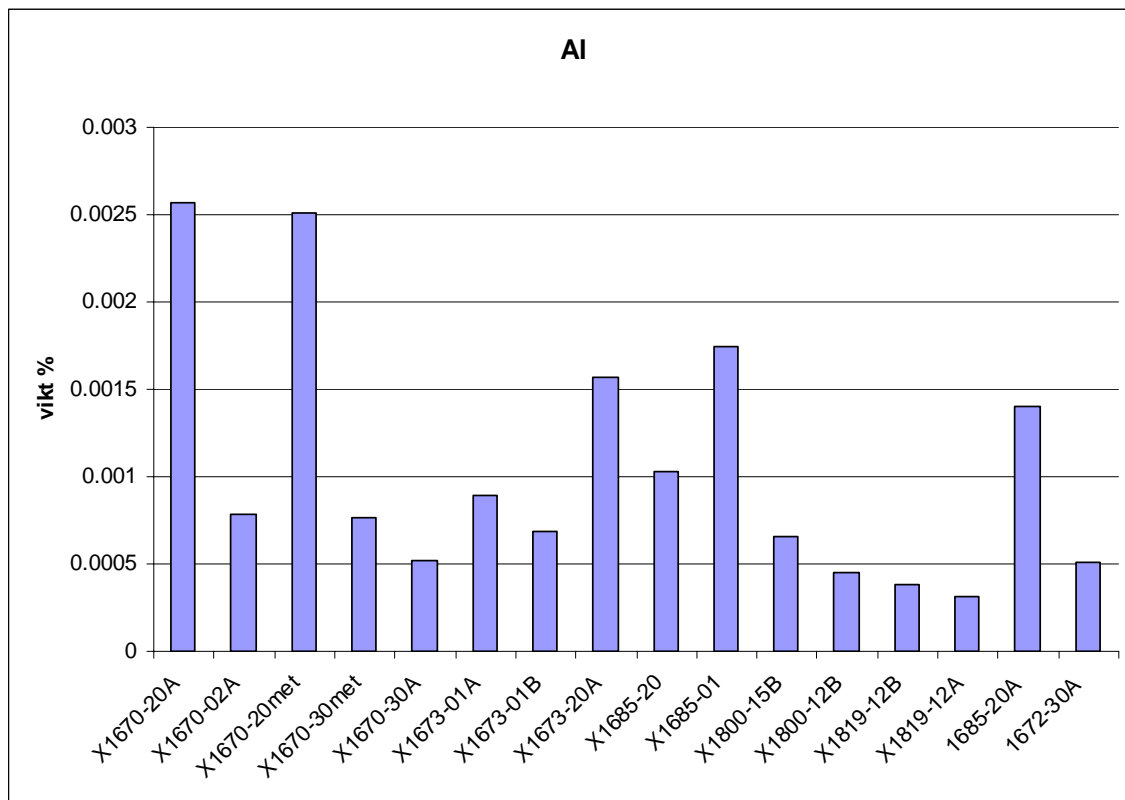
Tabell 6b: Kodning av prover från SSAB enligt behandlingssteg.

| Kod efter chargenummer | Behandlingssteg |
|------------------------|-------------------------------|
| -12 | RH efter viss behandling |
| -15 | RH efter avslutad behandling |
| -20 | Före CAS behandling |
| -30 | Efter CAS behandling |
| -01 | Slutprov i början av tappning |
| -02 | Slutprov i slutet av tappning |

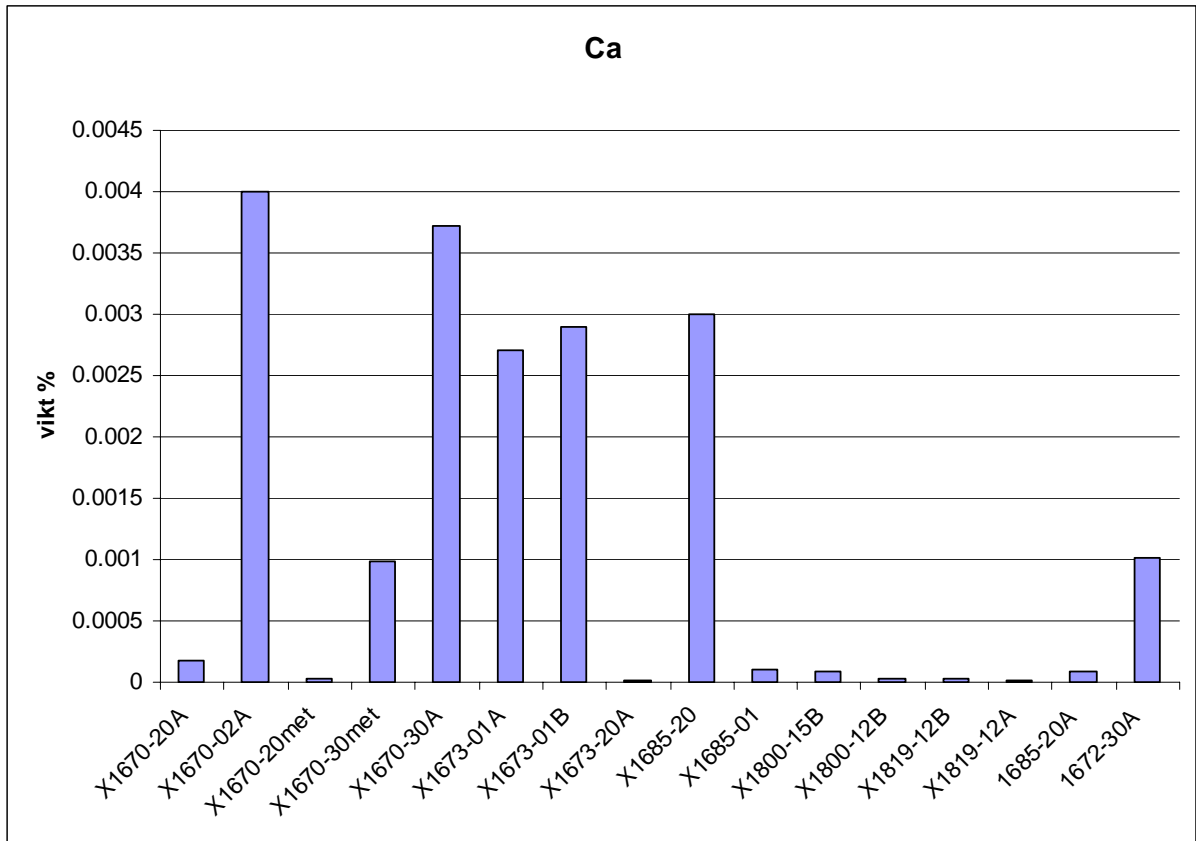
PDA resultaten för proverna från SSAB är sammanställda i tabell 7 samt i figur 8 – 9.

Tabell 7: B-faktorer i prover från SSAB bestämda med PDA/OES (µg/g).

| µg/g | Mg | Al | Ca | Ti | S |
|-------------|-----|------|------|-----|-----|
| X1670-20A | 0.1 | 25.7 | 0.7 | 0.1 | 0.3 |
| X1670-02A | 0.1 | 7.8 | 40.0 | 0.1 | 9.9 |
| X1670-20met | 0.1 | 25.1 | 0.2 | 0.1 | 1.0 |
| X1670-30met | 0.0 | 7.7 | 9.8 | 0.1 | 1.2 |
| X1670-30A | 0.1 | 5.2 | 37.2 | 0.0 | 1.3 |
| X1673-01A | 0.0 | 8.9 | 27.0 | 0.2 | 2.0 |
| X1673-01B | 0.0 | 6.8 | 29.0 | 0.2 | 1.5 |
| X1673-20A | 0.0 | 15.7 | 0.1 | 0.2 | 0.1 |
| X1685-20 | 0.1 | 10.3 | 30.0 | 0.0 | 2.8 |
| X1685-01 | 0.1 | 17.4 | 1.0 | 0.2 | 0.2 |
| X1800-15B | 0.1 | 6.6 | 0.8 | 0.1 | 0.7 |
| X1800-12B | 0.0 | 4.5 | 0.2 | 0.0 | 1.0 |
| X1819-12B | 0.0 | 3.8 | 0.3 | 0.3 | 0.6 |
| X1819-12A | 0.0 | 3.1 | 0.1 | 0.5 | 1.1 |
| 1685-20A | 0.1 | 14.0 | 0.9 | 0.2 | 0.2 |
| 1672-30A | 0.0 | 5.1 | 10.1 | 0.1 | 1.0 |

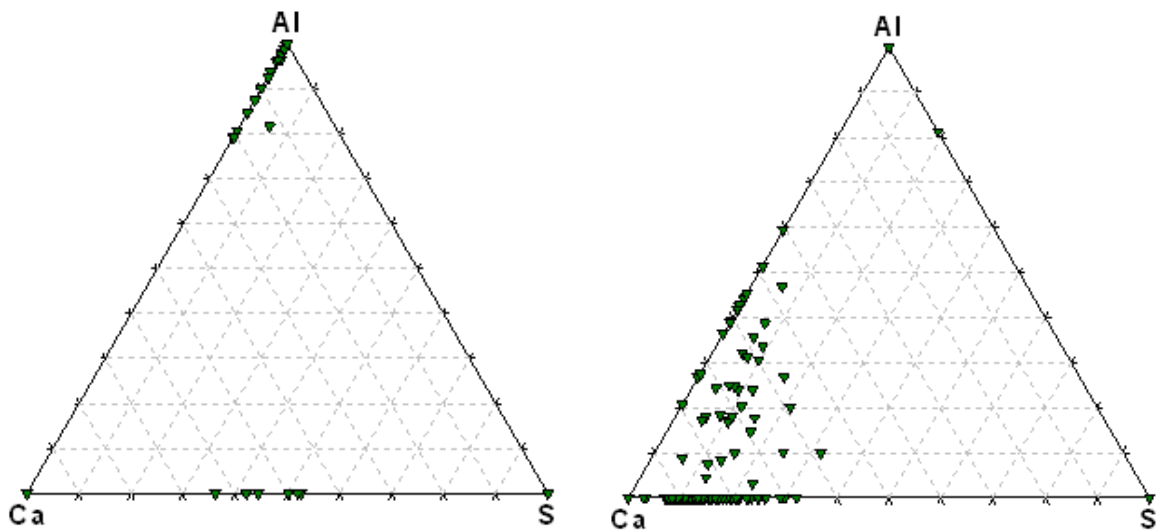


Figur 8: PDA/OES resultat för aluminium i prover från SSAB.



Figur 9: PDA/OES resultat för kalcium i prover från SSAB.

Ternära diagram är i många fall ett överskådligt sätt att illustrera skillnader i inneslutningsinnehåll mellan material. I figur 10 visas diagrammen Al – Ca – S för ett material i två olika behandlingsfaser. Den synligaste skillnaden i diagrammen är kopplad till ett stort antal kalciumsulfider i slutprovet.



Figur 10: Ternära diagram Al – Ca – S för prover av stålsort 1670; t.v. före CAS behandling; t.h. slutprov i slutet av tappning.

4.3.2 Resultat från SSAB Plate

PDA/OES-analys har utförts på i stort sett samma uppsättning prover från SSAB Strip Products, Luleå som även analyserats av Swerea KIMAB. Proven fräste rena och mättes med fem avgnistningar. PDA-analysen utfördes med en gnistkondition (15) som avverkar ca 150 ng per gnista, alltså något mer gnistenergi än den som användes av Swerea KIMAB. Proven frästes därefter rena och mättes ytterligare en gång med fem avgnistningar per prov. Utvärdering av PDA-data gjordes separat för varje serie på fem avgnistningar med utvärderingsprogrammet som i dagsläget jobbar batchvis. Medelvärde och spridning för inneslutningshalter samt storleksfördelning beräknades.

Mätresultaten från de två mätserierna på samma prov uppvisar god repeterbarhet utom för ett prov som troligen har dålig kvalitet. Spridningen mellan de enskilda avgnistningarna var högre än normalt för detta prov.

Samma prover plus ytterligare 16 prover mättes senare med den gnistkondition (16) som även valdes av Swerea KIMAB, avverkning ca 110 ng per gnista. I några fall utfördes mätningen på andra sidan av provet. Mätdata från de två gnistkonditionerna visar på bra överensstämmelse för flertalet prover när det gäller vikts-% inneslutningar (B-faktorer). En viss systematisk skillnad ses dock pga svårigheter att göra en absolutkalibrering. Den registrerade storleksfördelningen skiljer dock något vilket delvis kan bero på att avverkad massa per gnista är olika för de två konditionerna. Mätresultaten finns summerade i bifogad tabell 8.

Tabell 8: Summerade resultat av PDA-mätning och utvärdering vid SSAB Oxelösund.
C16 = kond 16 med 4 avgnistningar per prov, övriga kond 15 med 5 avgnistningar per prov.
Halterna i viktprocent; storleksfördelningen i antal/mm2.

| | O PDA | Al ₂ O ₃ | MgO | CaO | CaS | MnS | SiO ₂ | Ackmulerad storleksfördelning | | | |
|------------------|--------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|------------------|-------------------------------|------|-------|-------|
| | | | | | | | | >2,8 | >4 | >5,7 | >8 |
| X1644 20B | 0,0020 | 0,0041 | 0,0002 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0019 | 0,0000 | 4,00 | 3,20 | 0,179 | 0,004 |
| X1644 20B | 0,0019 | 0,0038 | 0,0002 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0015 | 0,0000 | 3,63 | 2,89 | 0,142 | 0,008 |
| X1644 20B C16 | 0,0019 | 0,0041 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0025 | 0,0000 | 4,31 | 1,69 | 0,212 | 0,001 |
| X1644 30B | 0,0020 | 0,0040 | 0,0002 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0016 | 0,0000 | 3,81 | 2,98 | 0,168 | 0,017 |
| X1644 30B | 0,0020 | 0,0039 | 0,0002 | 0,0001 | 0,0000 | 0,0015 | 0,0000 | 3,66 | 2,88 | 0,123 | 0,012 |
| X1644 30B C16 | 0,0012 | 0,0023 | 0,0000 | 0,0001 | 0,0000 | 0,0027 | 0,0001 | 3,28 | 0,99 | 0,12 | 0,027 |
| X1672 20A | 0,0032 | 0,0061 | 0,0004 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0008 | 0,0003 | 4,29 | 2,84 | 0,577 | 0,144 |
| X1672 20A | 0,0042 | 0,0082 | 0,0005 | 0,0001 | 0,0000 | 0,0009 | 0,0002 | 4,33 | 2,92 | 0,872 | 0,313 |
| X1672 20A C16 | 0,0065 | 0,0136 | 0,0002 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0006 | 0,0000 | 4,15 | 3,86 | 1,485 | 0,578 |
| X1672 30A | 0,0018 | 0,0024 | 0,0002 | 0,0012 | 0,0007 | 0,0009 | 0,0004 | 3,96 | 2,44 | 0,197 | 0,022 |
| X1672 30A | 0,0014 | 0,0019 | 0,0002 | 0,0007 | 0,0005 | 0,0004 | 0,0004 | 3,08 | 1,77 | 0,038 | 0,004 |
| X1672-30A C16 | 0,0014 | 0,0020 | 0,0000 | 0,0006 | 0,0006 | 0,0005 | 0,0005 | 2,05 | 0,97 | 0,093 | 0,046 |
| X1672 02A | 0,0020 | 0,0025 | 0,0003 | 0,0019 | 0,0048 | 0,0000 | 0,0003 | 5,82 | 4,37 | 0,556 | 0,029 |
| X1672 02A | 0,0021 | 0,0026 | 0,0003 | 0,0017 | 0,0049 | 0,0000 | 0,0003 | 5,82 | 4,46 | 0,548 | 0,033 |
| X1672 02A C16 | 0,0010 | 0,0016 | 0,0000 | 0,0009 | 0,0032 | 0,0000 | 0,0000 | 4,36 | 0,96 | 0,065 | 0,018 |
| X1685 20A | 0,0023 | 0,0046 | 0,0003 | 0,0001 | 0,0000 | 0,0004 | 0,0000 | 3,31 | 1,66 | 0,264 | 0,094 |
| X1685 20A | 0,0025 | 0,0051 | 0,0003 | 0,0001 | 0,0000 | 0,0005 | 0,0000 | 3,38 | 1,55 | 0,402 | 0,174 |
| X1685-20A C16 | 0,0028 | 0,0056 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0009 | 0,0000 | 1,87 | 1,59 | 0,578 | 0,26 |
| X1685-20 C16 | 0,0033 | 0,0058 | 0,0003 | 0,0015 | 0,0025 | 0,0000 | 0,0000 | 5,44 | 2,77 | 0,656 | 0,062 |
| X1685 30A | 0,0020 | 0,0026 | 0,0003 | 0,0017 | 0,0008 | 0,0004 | 0,0002 | 4,92 | 2,73 | 0,043 | 0,016 |
| X1685 30A | 0,0018 | 0,0022 | 0,0002 | 0,0016 | 0,0008 | 0,0003 | 0,0001 | 4,44 | 2,52 | 0,050 | 0,015 |
| X1685 30A C16 | 0,0014 | 0,0020 | 0,0001 | 0,0017 | 0,0022 | 0,0000 | 0,0000 | 3,77 | 1,2 | 0,092 | 0,006 |
| X1685 30B | 0,0017 | 0,0022 | 0,0002 | 0,0013 | 0,0007 | 0,0002 | 0,0001 | 4,38 | 2,2 | 0,019 | 0,000 |
| X1685 30B | 0,0018 | 0,0023 | 0,0003 | 0,0014 | 0,0010 | 0,0002 | 0,0002 | 4,78 | 2,23 | 0,065 | 0,015 |
| X1685 30B C16 | 0,0012 | 0,0016 | 0,0001 | 0,0010 | 0,0006 | 0,0000 | 0,0001 | 1,8 | 0,74 | 0,044 | 0,011 |
| X1685 02A | 0,0027 | 0,0035 | 0,0005 | 0,0025 | 0,0037 | 0,0000 | 0,0001 | 6,66 | 4,17 | 0,640 | 0,075 |
| X1685 02A | 0,0028 | 0,0034 | 0,0005 | 0,0026 | 0,0036 | 0,0000 | 0,0002 | 6,09 | 4,45 | 0,721 | 0,041 |
| X1685 02A C16 | 0,0017 | 0,0027 | 0,0001 | 0,0016 | 0,0023 | 0,0000 | 0,0000 | 3,85 | 1,58 | 0,301 | 0,021 |
| X1685-01 C16 | 0,0030 | 0,0063 | 0,0001 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0004 | 0,0000 | 2,4 | 1,85 | 0,605 | 0,224 |
| X1685 04 C16 | 0,0031 | 0,0066 | 0,0001 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0003 | 0,0000 | 2,65 | 1,83 | 0,514 | 0,224 |
| X1800-12B C16 | 0,0010 | 0,0021 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0010 | 0,0000 | 2,08 | 0,78 | 0,08 | 0,001 |
| X1800 15A | 0,0021 | 0,0035 | 0,0003 | 0,0002 | 0,0000 | 0,0009 | 0,0004 | 3,51 | 2,4 | 0,134 | 0,013 |
| X1800 15A | 0,0019 | 0,0031 | 0,0003 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0011 | 0,0005 | 3,31 | 2,25 | 0,068 | 0,027 |
| X1800 15A C16 | 0,0012 | 0,0026 | 0,0001 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0007 | 0,0000 | 1,55 | 1,36 | 0,047 | 0,001 |
| X1800-15B C16 | 0,0015 | 0,0030 | 0,0001 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0012 | 0,0000 | 2,14 | 1,62 | 0,1 | 0,008 |
| X1800 02A | 0,0029 | 0,0042 | 0,0003 | 0,0019 | 0,0041 | 0,0000 | 0,0006 | 6,5 | 4,84 | 0,558 | 0,021 |
| X1800 02A | 0,0030 | 0,0047 | 0,0003 | 0,0020 | 0,0037 | 0,0000 | 0,0002 | 6,32 | 4,85 | 0,607 | 0,027 |
| X1800 02 C16 | 0,0017 | 0,0029 | 0,0000 | 0,0011 | 0,0028 | 0,0000 | 0,0000 | 4,49 | 1,77 | 0,129 | 0,018 |
| X1670-20A C16 | 0,0042 | 0,0085 | 0,0001 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0011 | 0,0001 | 2,93 | 2,74 | 1,062 | 0,305 |
| X1670-20 C16 | 0,0059 | 0,0116 | 0,0002 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0012 | 0,0006 | 3,9 | 3,24 | 1,34 | 0,56 |
| X1670-30 C16 | 0,0015 | 0,0022 | 0,0001 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0010 | 0,0003 | 1,61 | 1,13 | 0,13 | 0,07 |
| X1670-30A C16 | 0,0013 | 0,0020 | 0,0000 | 0,0011 | 0,0010 | 0,0000 | 0,0000 | 2,3 | 1,04 | 0,007 | 0,001 |
| X1670-02A C16 | 0,0014 | 0,0023 | 0,0001 | 0,0010 | 0,0040 | 0,0000 | 0,0000 | 5,21 | 1,89 | 0,19 | 0,001 |
| X1673-20A C16 | 0,0036 | 0,0067 | 0,0003 | 0,0011 | 0,0000 | 0,0003 | 0,0002 | 3,32 | 2,5 | 0,71 | 0,167 |
| X1673-01A C16 | 0,0022 | 0,0037 | 0,0000 | 0,0015 | 0,0019 | 0,0000 | 0,0000 | 3,99 | 1,88 | 0,186 | 0,008 |
| X1673-01B C16 | 0,0022 | 0,0036 | 0,0000 | 0,0016 | 0,0017 | 0,0000 | 0,0000 | 3,74 | 1,88 | 0,136 | 0,001 |
| X1819-12B AR C16 | 0,0006 | 0,0012 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0013 | 0,0000 | 1,72 | 0,14 | 0,013 | 0,001 |
| X1819-12A AR C16 | 0,0006 | 0,0013 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0015 | 0,0000 | 1,95 | 0,15 | 0,032 | 0,001 |
| LULEUTAN P1 C16 | 0,0227 | 0,0480 | 0,0001 | 0,0002 | 0,0001 | 0,0033 | 0,0000 | 14 | 7,13 | 6,24 | 2,92 |

4.3.3 Resultat från Outokumpu Stainless

Inom projektet har ett omfattande arbete med att tillämpa PDA/OES-tekniken för rostfria stålsorter genomförts. Några viktiga resultat och slutsatser från detta arbete är följande:

- Det är svårt att tillämpa en enkel modell för kvantifiering p.g.a. rostfri matrix. Detta är ett betydligt mindre problem för låglegerat stål.
- En ny avancerad mjukvara Dynalab-PDA har utvecklats i Avesta, som på sikt kan integreras med övriga driftsanalyser. Här ingår filöverföring direkt från spektrometern, utvärderingsalgoritmer, grafisk presentation av analysresultat, storleksfördelning av olika typer av icke metalliska inneslutningar. Vidare finns en avancerad rapportgenerator inkluderande statistisk utvärdering
- Grundläggande parametrar hos spektrometern studerades i ett examensarbete. Några viktiga resultat:
 - Inställningar för tidsupplöst detektion (TRS), individuellt anpassade för varje spektrometerkanal, har visat sig vara användbara för att reducera brus och erhålla tydligare inneslutningssignaler. Bruset från Mn - kanalen tycks inte kunna reduceras genom TRS inställningar. Detta innebär fortsatta problem med detektion av MnS direkt via Mn-kanalen.
 - En spektrometerkanals korrelation mot Fe - kanalen är av fundamental betydelse vid beräkning av koncentrationer p.g.a. att det ingår en s.k. summanormalisering till 100%. Det har visats att korrelationen generellt ökar med ökande halt av det aktuella elementet. Korrelationen minskar med ökande tidsfördröjning i TRS-inställningarna.
 - Även de olika s.k. gnistkonditionerna (energi i varje gnista) har befunnits påverka korrelationen. Val av dessa och TRS – inställningarna blir därför en kompromiss som kan variera beroende på tillämpning.

Vidare har det visats att provberedningen har stor betydelse för hur många Al-inneslutningar som hittas, även för rostfritt. De falska Al-signalerna som kommer från slippapperet via kontaminering kan ge stora problem vid kvantitativa beräkningar. Detta utgör ett problem som är ytterst viktigt att lösa.

Vid försök till syrebestämning på beställda processprover har det visat sig att metoden i dagsläget inte är mogen för rent kvantitativa beräkningar på rostfritt stål. Även sekundära faktorer inverkar – bland annat har det fastslagits att provtagningen uppvisar stora variationer i syrehalt, även med etablerade syrebestämningsmetoder. Ett ”syreindex” beräknat ur PDA/OES-data kan dock visas som en god indikator för den verkliga syrehalten.

4.3.4 Jämförelse av antal funna inneslutningar med resultat från Inca Feature

I mikroskopi undersöks provet i ett 2D plan som utgörs av ett snitt genom provet. Man brukar därför ange antalet funna inneslutningar i antal/ytenhet. Detta är naturligtvis ett annat måttal än den verkliga 3D fördelningen av inneslutningar/volymsenhet. I PDA/OES detekteras inneslutningarna i den massa (voly) som förångas av gnistorna, varför PDA/OES direkt ger 3D fördelningen av inneslutningar. Man kan därför inte på ett enkelt sätt jämföra resultaten

från mikroskopi i termer av antal funna inneslutningar. Att beräkna en 3D distribution ur 2D data från mikroskopi är långt ifrån trivialt, särskilt om man vill ta fram en storleksfördelning, se t.ex. referens 9. Orsaken till detta är att en 2D bild alltid innehåller en viss distortion då många inneslutningar inte snittas genom centrum utan någonstans i dess periferi, vilket gör att de ser mindre ut. En 2D storleksfördelning har därför alltid en viss överrepresentation av mindre storleksklasser.

Att beräkna en 2D fördelning ”baklänges” ur 3D data från PDA/OES är egentligen inte särskilt meningsfullt, men det är vanligt förekommande då metallografer är vana vid 2D bilder från mikroskopi och gärna jämför med dessa. Det bör därför poängteras att den typen av 2D data från PDA/OES är endast ”indikativa” och alltid behäftade med systematiska fel. I bilaga 5 har antal inneslutningar/volymsenhet beräknats ur Inca Feature data, med en beräkningsmodell som beskrivs i referens 9. Då det är mycket svårt att göra en rättvis jämförelse av storleksfördelningar, har här endast totalt antal/mm³ jämförts för två prover, se tabell 9. Vid bestämningen med Inca Feature har man satt den nedre gränsen för partikeldiameter till 1 µm, vilket också är den ungefärliga gränsen för detekterbarhet med PDA/OES.

Tabell 9: Bestämning av totalt antal inneslutningar i två driftsprover (antal/mm³)

| | Outokumpu 1358 | Luleå X1670-30A |
|---------------------|-----------------------|------------------------|
| Inca feature | 1800 | 175000 |
| PDA/OES | 5500 | 7000 |

Prov 1358 innehåller relativt få inneslutningar, helt dominerat av oxider och inga rena sulfider. Skillnaden mellan Inca Feature och PDA/OES är relativt stor, men åtminstone av samma storleksordning. I detta fall är PDA/OES bestämningen baserad på endast en gnistfläck om 4500 gnistor. Det motsvarar en volym av 0,07 mm³, och med tanke på hur inhomogent inneslutningar är fördelade kan man inte utesluta att de två teknikerna ger ungefär överensstämmande resultat.

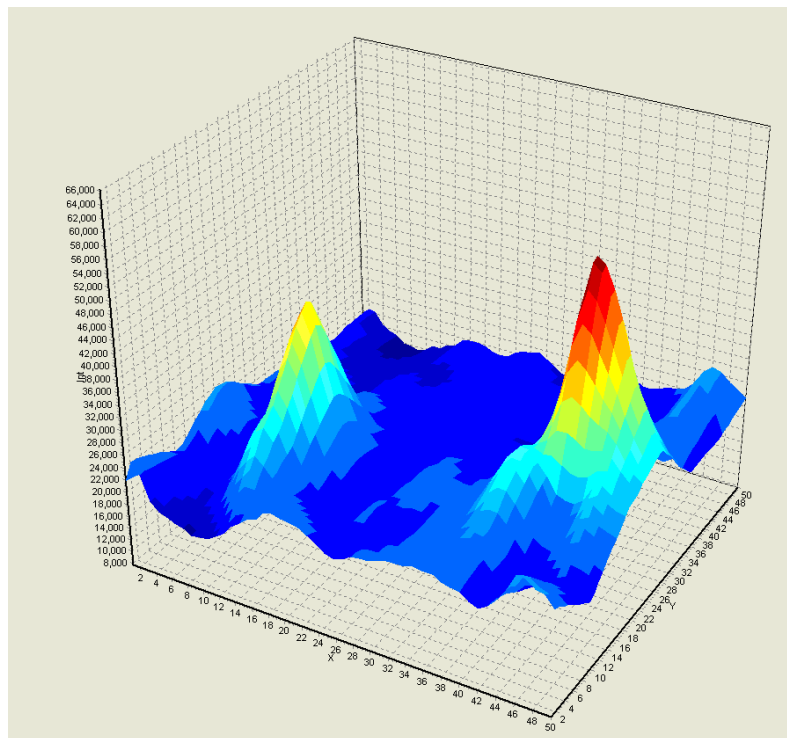
Prov X1670-30A innehåller i huvudsak sulfider och oxid/sulfid komplex, med en kraftig dominans av kalcium som huvudelement i inneslutningarna. Så långt är teknikerna i överensstämmelse, men antalet detekterade inneslutningar stämmer inte alls. Förklaringen till detta är att det finns för många små inneslutningar för att PDA/OES skall fungera som det ska. Med en avverkning av 110 ng/gnista, träffar varje gnista i genomsnitt drygt två inneslutningar vid en täthet av 175000/mm³. Det innebär att den andra huvudförutsättningen för att PDA/OES skall fungera korrekt (se inledningen av avsnitt 4.3.) inte är uppfylld. Om varje gnista träffar inneslutningar får man en förhöjd bakgrundsintensitet som inte kan skiljas från en konstant (metallisk) bulknivå. Om vi sätter gränsen till att högst var femte gnista skall träffa en inneslutning, så får det totala antalet inneslutningar inte överstiga ca. 15000/mm³. Vid PDA/OES analys av ett så inneslutningsrikt prov som X1670-30A kommer därför endast lite större inneslutningar att upptäckas, resten syns som en förhöjd bulkhalt; i detta fall främst av kalcium och svavel. Detta är utan tvekan huvudorsaken till att vi får för låga B-faktorer för kalcium och svavel med PDA/OES i vissa prover. Vi har tidigare inte varit medvetna om att det i produktionsprover är relativt vanligt att man har så hög täthet av inneslutningar att detta problem uppstår. I fortsättningsprojektet Innestyr Fas 2 blir det en viktig uppgift att utveckla utvärderingsmetodikerna för att ta hänsyn till detta.

4.3.5 OPA-tekniken för analys av stora inneslutningar

Ett av målen med det aktuella projektet är att utveckla PDA/OES för direkt bestämning av större inneslutningar, som vi här kan definiera som $> 10 \mu\text{m}$ (den övre gräns som oftast anges för PDA/OES). I projektets början var inriktningen att utprova den övre gränsen då gnistan ges maximal energi för störst avverkning av material. En genomgång av prestanda för ett flertal PDA/OES spektrometrar visar att maximal avverkning är ca 200 ng/gnista. Om vi vidare antar att maximalt 25% av den avverkade massan kan bestå av en inneslutning för att den skall fullständigt förångas, kan man uppskatta den övre gränsen för inneslutningens massa till 50 ng, vilket motsvarar en diameter av ca $30 \mu\text{m}$. Det är inte tekniskt möjligt att höja den gränsen särskilt mycket; t.ex. väger en $100 \mu\text{m}$ inneslutning ca 2000 ng. För fullständig förångning av en så massiv partikel krävs att energin/gnista höjs ca. 40 ggr över vad moderna spektrometrar kan prestera. Detta är helt orealistiskt av tekniska skäl.

Ett annat problem med detektion och bestämning av stora inneslutningar är att de oftast är mycket sällsynt förekommande i materialet. Detta innebär att sannolikheten är mycket låg att träffa någon vid en konventionell PDA/OES analys, även om gnistan är inställd för maximal avverkning och man utför analys i t.ex. tre positioner ("brännfläckar").

En modern variant av PDA/OES som kan tänkas klara detta problem är det som kallas för Original Position Analysis (OPA), beskriven i referens 8. Det är en gnistspektrometer där provet förflyttas kontinuerligt i X-Y led under gnistning, så att en yta på upp till $20 \times 20 \text{ cm}$ kan avsökas. Resultaten kan presenteras på flera sätt, t.ex. som 3-D ytor där z-axeln utgörs av intensiteten eller koncentrationen, se fig. 11. Provet är i detta fall ett låglegerat stål med relativt stor mängd inneslutningar som innehåller främst kalcium, aluminium och magnesium. Resultatet visar att dessa inneslutningar är samlade i "kluster" med utbredning av storleksordningen mm.



Figur 11: OPA Ca intensitet över en ca $30 \times 30 \text{ mm}$ yta i ett låglegerat stål.

Om en större inneslutning påträffas vid en OPA-analys, kan man räkna med att den kommer att ge utslag för ett flertal intilliggande gnistor, och därmed se ut som ett koncentrerat ”kluster” av mindre partiklar av samma typ. Om lämpliga kriterier kan användas för att identifiera dessa signaler som en större inneslutning, bör man kunna kvantifiera den genom att summera signalerna över den begränsade yta där de påträffas. Försök med denna teknik kommer att utföras i fortsättningsprojektet JK45017, Innestyr Fas 2.

4.3.6 Sammanfattning av PDA/OES resultat

Vi kan konstatera att PDA/OES snabbt ger väldigt mycket information om inneslutningarna i de undersökta materialen, och att det oftast är lätt att se skillnader med PDA. Kvantifieringen ger i många fall högst rimliga resultat, men trots ett omfattande utvecklingsarbete inom projektet finns fortfarande frågetecken och problem. En påtaglig kvarvarande svårighet är klassificeringen, som för mer komplexa material kräver ytterligare utvecklingsarbete. Dessutom kvarstår svårigheterna med kalibrering för främst Ca och Mg. Där hoppas vi på att den inom RFCS-projektet RAMSCI [10] pågående framtagningen av ett antal referensmaterial (RM) kommer att medföra säkrare bestämningar inom en snar framtid. Slutligen måste vi anpassa utvärderingsmetodiken för att ta hänsyn till att vissa prover har mycket hög täthet av inneslutningar.

4.4 Kemiska analyser med andra tekniker

4.4.1 Våtkemiska analyser

För aluminium finns våtkemisk metodik för att selektivt uppsluta ”lösligt” resp. ”olösligt” och därmed bestämma dessa delar separat. Den fraktion som betecknas ”olösligt” utgörs i de flesta material nästan uteslutande av aluminiumoxider, och kan därmed direkt jämföras med B-faktorn som bestäms med PDA/OES. Det finns en viss osäkerhet om eventuell förekomst av nitrider, förmodligen hamnar dessa i fraktionen ”lösligt” medan PDA/OES detekterar dem som oxidiska inneslutningar (så länge man inte kan bestämma O och N direkt med PDA/OES, klassas alla Al – inneslutningar som oxider). I de flesta material torde dock Al-nitrider utgöra en mycket liten andel. I tabell 10 visas resultat av våtkemisk bestämning av Al lösligt resp. olösligt, samt resultat från PDA/OES på samma material. Det finns en tendens att PDA/OES ger en något mindre andel olösligt, men överlag är överensstämmelsen mycket god.

Tabell 10: Våtkemisk bestämning av Al lösligt resp. olösligt i fyra driftprover.

| | Al lösl. vikt-% | Al tot vikt-% | Al olösl vikt-% | Al -PDA innesl. vikt-% |
|-------------------|--------------------|------------------|--------------------|---------------------------|
| Outokumpu | | | | |
| Prov 1358 | 0.0022 | 0.0035 | 0.0013 | 0.0006 |
| Prov 60 | 0.0052 | 0.0052 | 0.0000 | 0.00002 |
| SSAB Luleå | | | | |
| X1685-20A | 0.0290 | 0.0330 | 0.0040 | 0.0030 |
| X1672-30A | 0.0390 | 0.0392 | 0.0002 | 0.0003 |

Totalhalter av Al, Ca, Mg och Ti analyserades även våtkemiskt med ICP-MS, som är en vanlig teknik för spårämnesanalys. Resultaten har jämförts med PDA/OES och bulkanalys med OES utförd på respektive stålverk, se tabell 11 - 12.

Tabell 11: Våtkemiska analyser av Mg och Ti jämfört med data från bulk OES och PDA/OES.

| Prover | Mg µg/g | | Ti µg/g | | | |
|-------------------|------------|-----|------------|--------|-----------|------|
| | ICP-MS | PDA | ICP-MS | SSAB-L | Outokumpu | PDA |
| Outokumpu | | | | | | |
| Prov1358 | 3 | 0.1 | 14 | | | 0.2 |
| Prov 60 | 12 | 0.9 | 16 | | 20 | 0.05 |
| SSAB Luleå | | | | | | |
| X1685-20A | 2 | 0.1 | 5 | 10 | | 0.2 |
| X1672-30A | <1 | 0 | 27 | 30 | | 0.1 |

Tabell 12: Våtkemiska analyser av Ca jämfört med data från bulk OES och PDA/OES.

| Prover | Ca µg/g | | |
|-------------------|------------|------------------|-----|
| | ICP-MS | SSAB-Luleå (OES) | PDA |
| Outokumpu | | | |
| Prov1358 | <5 | | 3 |
| Prov 60 | 12 | | 15 |
| SSAB Luleå | | | |
| X1685-20A | <5 | 1 | 0.9 |
| X1672-30A | 44 | 60 | 10 |

Generellt är PDA/OES resultaten väsentligt lägre än de våtkemiska. För Ti innebär detta troligen att större delen finns i metallisk form i matrisen. För Mg ska detta inte vara fallet, men där finns stora svårigheter med kalibreringen i PDA/OES, se referens 7.

4.4.2 Bestämning av kol, svavel, kväve och syre med smältextraktion

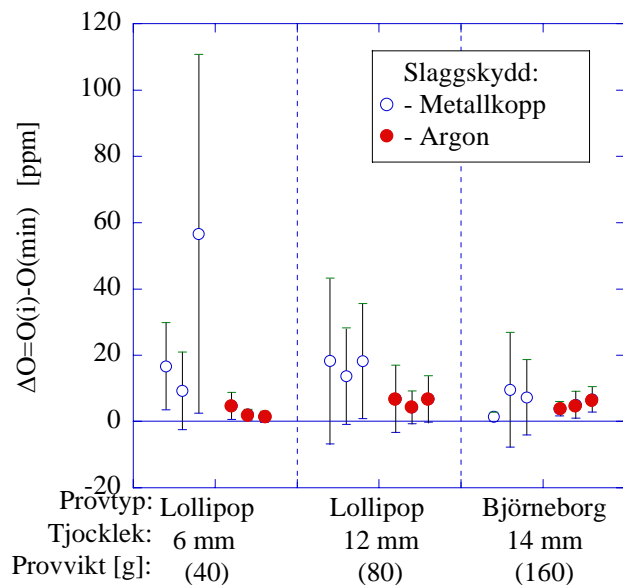
Elementen kol, svavel, kväve och syre har bestämts med konventionell smältextraktion i ett stort antal av proverna från kampanjerna på stålverken, se tabell 12. I många fall har proverna även analyserats av verkens driftslaboratorier, samt i några fall av Degerfors lab. Resultaten visar i stort sett god överensstämmelse, men ger också en god bild av mätosäkerheten. För svavel, syre och kväve torde variationerna i resultaten till en del bero på inhomogenitet i proverna. Generellt är B-faktorerna för svavel bestämda med PDA/OES väsentligt lägre än totalhalterna bestämda med smältextraktion. Detta kan bero på att svavel till stor del är bundet i små, talrika inneslutningar, se avsnitt 4.3.4.

Tabell 12: Bestämning av C, S, N och O med smältextraktion i ett antal driftprover.

| | provbeteckning | C Vikt-% | S Vikt-% | S (PDA) Vikt-% | N Vikt-% | O Vikt-% |
|--------------------------|---------------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|
| Outokumpu prover | | | | | | |
| Degerforslab | prov 1358 | 0.018 | 0.002 | | 0.063 | 0.0067 |
| KIMAB | prov 1358-2 | 0.027 | 0.0007 | 0.00002 | 0.063 | 0.0040 |
| | prov 1358-4 | 0.041 | <0.0001 | 0.00002 | 0.065 | 0.0061 |
| | prov 1358-5 | 0.021 | 0.0001 | 0.00002 | 0.063 | 0.0046 |
| | | | | | | |
| Degerforslab | prov 60 | 0.022 | <0.001 | 0.0004 | 0.042 | 0.0051 |
| KIMAB | | 0.019 | <0.0001 | | 0.061 | 0.0050 |
| Outokumpu | | 0.020 | 0.002 | | | |
| | | | | | | |
| KIMAB | 74062-A-SU | 0.020 | 0.0008 | | 0.063 | 0.0038 |
| | 74063-A-SU | 0.020 | 0.0002 | | 0.062 | 0.0061 |
| | | | | | | |
| SSAB Luleå prover | | | | | | |
| Degerforslab | X1685-20A | 0.046 | 0.002 | 0.00002 | 0.003 | 0.0024 |
| Swerea KIMAB | | 0.050 | 0.002 | | 0.003 | 0.0041 |
| SSAB Luleå | | 0.047 | 0.003 | | 0.003 | |
| | | | | | | |
| Degerforslab | X1672-30A | 0.152 | 0.003 | 0.00001 | 0.004 | 0.0016 |
| SSAB Luleå | | 0.154 | 0.003 | | | |
| | | | | | | |
| Swerea KIMAB | X1670-20 Met | 0.110 | 0.001 | 0.0001 | 0.003 | 0.0053 |
| SSAB Luleå | | 0.102 | 0.004 | | 0.006 | |
| | | | | | | |
| Swerea KIMAB | X1670-20 | 0.110 | 0.003 | 0.00003 | 0.003 | 0.0080 |
| | | | | | | |
| Swerea KIMAB | X1670-30 Met | 0.134 | 0.002 | 0.00012 | 0.0037 | 0.0025 |
| SSAB Luleå | | 0.151 | 0.003 | | 0.0047 | |
| | | | | | | |
| Swerea KIMAB | X1670-30 | 0.147 | 0.003 | 0.00013 | 0.004 | 0.0030 |
| | | | | | | |
| Swerea KIMAB | X1819-12A | 0.319 | 0.004 | 0.00011 | 0.003 | 0.0034 |
| SSAB Luleå | | 0.334 | 0.005 | | 0.002 | |
| | | | | | | |
| Swerea KIMAB | X1819-12B | 0.324 | 0.003 | 0.00006 | 0.003 | 0.0033 |

4.4.2.1 Totalsyrebestämning i olika delar av prover

Totalsyrebestämningar med smältextraktion har gjorts på flera olika ställen i argonskyddade och slaggskyddade 6 mm Lollipop, 12 mm Lollipop och Björneborg. Både rostfritt material och låglegerat material har undersökts. Resultaten för rostfritt material visas i figur 12 och där ses att de argonskyddade proverna genomgående har lägre totalsyrehalter än de metallkoppskyddade tagna vid samma tillfälle. Fyllningsgraden hos prover tagna med den argonskyddade utrustning var mycket god. Ytterligare detaljer gällande resultat för totalsyre i provtagare redovisas i referens 1.



Figur 12. Spridning av totalsyre i Lollipop- och Björneborg-prover

Vid undersökning med ljusoptiskt mikroskop har stora partiklar troligen härrörande från toppslag hittats och från detta kan slutsatsen dras att risken för smitta från toppslagen är stor om metallkoppskyddade provtagare används. Troligen beror detta på att toppslag fryser fast på metallkoppen när provtagaren doppas ned genom toppslagen. När provtagaren kommit ner i det flytande stålet smälter metallkoppen och den slagg som då finns på metallkoppen följer med det flytande stålet in i provkroppen. I bilaga 2.1 undersöks olika delar av provkroppen mer ingående och resultaten visar att smittan är störst längst in i provkroppen där den smälta som först kommer in i kokillen återfinns vilket stödjer denna teori. För totalsyrebestämningar bör argonskyddade provtagare användas. Om metallkoppskyddade prover används bör storleken på metallkoppen minimeras och provvolymen vara hög. Därmed blir kontamineringen så liten som möjligt med denna typ av slaggskydd.

4.4.3 Elektrolytisk extraktion

Inom ramen för andra projekt har elektrolytisk extraktion använts för att studera storleksfördelning av inneslutningar i olika delar av Lollipop-prover. Denna teknik har utvecklats för rostfria prover med goda resultat och arbete fortsätter med optimering av experimentella parametrar. Tekniken bedöms ha goda förutsättningar att kunna användas i exempelvis analys och framtagande av speciella referensprover för PDA/OES.

5 SLUTSATSER

Projektet har haft två huvudsakliga projektmål:

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

Ett särskilt delmål inom utvecklingen av PDA/OES var att undersöka möjligheterna att bestämma större inneslutningar (slaggar) än ca. > 10 µm med denna teknik.

Mål 1 gällande provtagning har uppfyllts under etapp 1. Rekommendationer på slaggskydd, typ av provtagare och position för analys på provtagare har tagits fram. Ett resultatmål har varit en Licentiatavhandling för doktoranden Ola Ericsson. Dessa studier är banbrytande eftersom de är de första riktigt omfattande studierna av provtagare som utförts inom stålområdet. På detta sätt har svensk stålindustri skaffat sig ett försprång gentemot konkurrenterna. Kunskapen om provtagning kan implementeras på samtliga deltagande företag. Investeringskostnaderna som krävs är relativt låga och härrör främst till att införa en automatisk stålprovtagning innefattande användande av argonskydd. Om den förbättrande provtagningsmetodiken införs minskar sannolikheten för felbedömning av stålanalyser vilket kan leda till färre kasserade charger, sk bomcharger. Detta i sin tur leder till en minskad energianvändning och en minskad miljöbelastning.

Mål 2 gällande införandet av kvantitativ PDA/OES i driftslaboratorier har tagit ett stort kliv framåt inom projektet. SSAB Plate är nu nära en rutinmässig användning i driften, vad som återstår är nog mest hur data från PDA/OES skall utnyttjas. Vidare har Outokumpu Stainless i Avesta tagit ett modernt PDA/OES instrument i drift, och kommit mycket långt med att utveckla en ändamålsenlig mjukvara för utvärdering av PDA data. Där är det ännu ett längre steg till att införa en rutinmässig tillämpning i driften, mycket p.g.a. att rostfritt som material är mer komplext.

Beträffande möjligheten att bestämma större inneslutningar, har undersökningarna visat att möjligheterna att förånga större partiklar i en gnista genom att höja gnistenergin är tekniskt begränsade till ca. 30 µm. Vidare är dessa större partiklar så sällsynt förekommande, att sannolikheten att träffa en sådan med konventionell PDA/OES är liten. Däremot har en ny variant av PDA/OES, kallad "Original Position Analysis" (OPA) testats preliminärt, och den bedöms ha god potential för detta ändamål. Därmed har även detta delmål åtminstone kommit lite närmare ett förverkligande.

Införande av en förbättrad provtagningsteknik i kombination med en PDA/OES metodik i drift kan möjliggöra processförbättringar, t. ex ett minskat antal igensättningar pga. en bättre precision vid CaSi behandling av inneslutningar. Detta leder till ökad produktivitet samt en minskad energi- och miljöbelastning. Det bör poängteras att fortsättningsprojektet Innessyr

Fas 2 fokuserar på denna implementering. På längre sikt kan detta leda till en mycket god kunskap om inneslutningsbildens förändring under skänkbehandling på respektive stålverk. Det bör poängteras att inneslutningsbildens påverkan på materialegenskaper för nischstål, vilket gör denna forskning mycket viktig i syfte att behålla en stark ställning inom nischproduktion i framtiden.

6. FÖRSLAG TILL FÖRSÄTTA FORSKNINGSINSATSER OCH IMPLEMENTERINGSINSATSER

Den huvudsakliga inriktningen i Innestyr Fas 2 är införande av en förbättrad provtagningsteknik i kombination med en PDA/OES metodik i drift, vilket kan möjliggöra processförbättringar. Detta leder till ökad produktivitet samt en minskad energi- och miljöbelastning. I syfte att åstadkomma denna implementering så kommer följande två specifika huvuduppgifter att utföras under nästa etapp av projektet:

1. Att i metallurgiska processer utvärdera och verifiera att den provtagningsteknik som tagits fram i fas 1 resulterar i processprover med en inneslutningskaraktäristik som statistiskt säkerställt kan korreleras till karaktäristiken för den gjutna eller valsade produkten. Detta ska verifieras med hjälp av avancerade metallografiska och kemiska analysmetoder, samt statistisk utvärdering av analysdata.
2. Att testa och utvärdera avancerad, kvantitativ utvärdering av PDA data direkt i spektrometersystemen vid minst två laboratorier vid deltagande stålföretag. Detta ska verifieras genom utvärdering av ett antal mätkampanjer med spektrometersystem för PDA i laboratorier vid aktuella stålverk.

7. REFERENSER

1. Ericsson, O., Licentiatavhandling, Kungliga Tekniska Högskolan, Juni 2009., *JK rapport D-831*.
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., "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, 2006

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 7th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries, 16 – 18 May 2006, Luxembourg.*
7. Bengtson A., Sedlakova M., Utvärdering av PDA/OES-data. *JK rapport TO45-40.*
8. Wang H., Original Position Distribution Analysis (OPA) – Novel Statistic Characterisation Method of Different Chemical Compositions and its States of the Materials (2006), *Proceedings of the 13th A & T Conf of CSM, October 2006, Beijing, China.*
9. Karlsson L., Sandström R., Evaluation of the three-dimensional size distribution of inclusions (1986), *Metallography, vol. 19, pp. 143 – 176.*
10. Process based steel cleanliness investigations and rapid metallurgical screening of inclusions by modern PDA techniques (RAMSCI). *RFCS-projekt RFSP-CT-2007-00048.*

PROJEKTORGANISATION OCH MEDVERKANDE

| | |
|------------------------------------|---------------------------------|
| Torbjörn Engkvist, ordförande | Outokumpu Stainless AB |
| Ola Ericsson, sekreterare | KTH Tillämpad processmetallurgi |
| Peter Henningsson | Sandvik Materials Technology |
| Ted Svensson | SSAB Strip Products, Luleå |
| Patrik Wikström | SSAB Strip Products, Luleå |
| Astrid Granberg | SSAB Strip Products, Borlänge |
| Gunilla Runnsjö | Outokumpu Stainless AB |
| Ove Grelsson | Ovako Hofors AB |
| Rolf Didriksson | SSAB Plate, Oxelösund |
| Arne Bengtson | Swerea KIMAB |
| Miroslava Sedlakova | Swerea KIMAB |
| Pär Jönsson | KTH Tillämpad processmetallurgi |
| Andrey Karasev | KTH Tillämpad processmetallurgi |
| Lars-Henrik Österholm, forskn.chef | Jernkontoret |

PUBLIKATIONER

1. Ericsson, O., Licentiatavhandling, Kungliga Tekniska Högskolan, Juni 2009., *JK rapport D-831*.
2. Bengtson A., Sedlakova M., Utvärdering av PDA/OES-data. *JK rapport TO45-38*.

ANNAN RESULTAT- OCH KUNSKAPSFÖRMEDLING

1. Ola Ericsson, "Initial filling conditions of argon protected sampler by temperature measurements", Proceedings Young Scientist Symposium, Espoo, Finland, Apr 2008.
2. Andrey Karasev, CETAS/Jernkontoret Nordic Chemists` and Metallographers` Conference, Sweden, Nov 2008.
3. Pär Jönsson, Möjligheter att erhålla återkoppling av inneslutningskaraktistik vid stålframställning, VINNOVA INNESTYR, TO23 stämma, Hofors, Nov 2008.
4. Ola Ericsson, A Karasev, P Jönsson: "Homogeneity of Metal Samples during Sampling of Liquid Steel", Proceedings 17 th Steelmaking Bonference, Buenos Aires, Argentina, Nov 2009

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 industriföretagen 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.

Summary statistics for

specimen : no. 81108, min size 1.0 µm, 10 kV

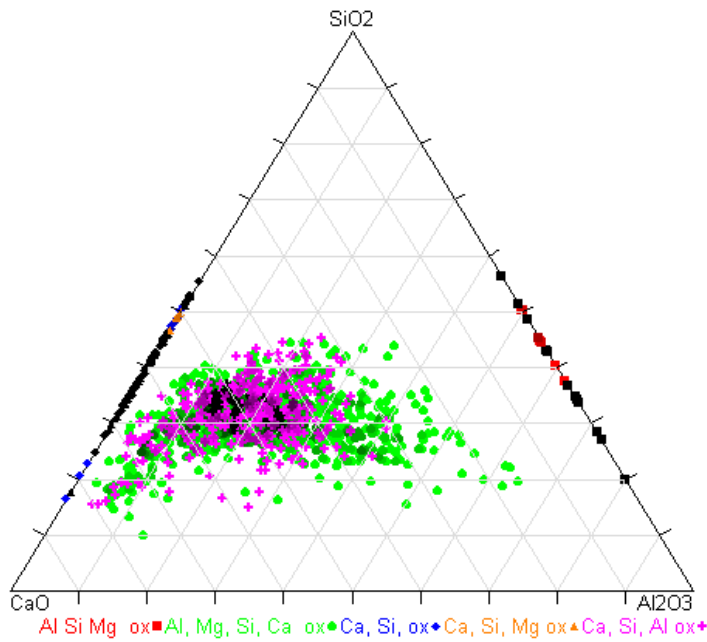
Min. inclusion size (pixel / ECD) =

9 / 1.03 µm

All fields area = 103.1 mm² No of fields = 388
 Area fraction = 0.0051 %
 Number of features = 1417
 Number / mm² = 14 mm⁻²

Sample area analysed = 103.1 mm²

| Sample | rank | Area fraction % | Number | Number density mm ⁻² | ECD | | Length | | Aspect ratio | |
|-----------|------------------|-----------------|--------|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|--------------|------|
| | | | | | mean µm | max. µm | mean µm | max. µm | mean | max. |
| no. 81108 | all inclusions | 0.0051 | 1417 | 13.7 | 1.6 | 20.6 | 2.0 | 21.5 | 1.4 | 2.7 |
| | oxides | 0.0048 | 1286 | 12.5 | 1.6 | 20.6 | 2.0 | 21.5 | 1.4 | 2.7 |
| | sulphides | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | oxide & sulphide | 0.0003 | 131 | 1.3 | 1.5 | 6.7 | 1.9 | 7.4 | 1.4 | 1.9 |



Summary statistics for specimen : nr 60, min size 1.0 μm , 10 kV

Min. inclusion size (pixel / ECD) =

9 / 1.03 μm

No of fields =

All fields area = 201.7 mm^2

759

Area fraction = 0.0026 %

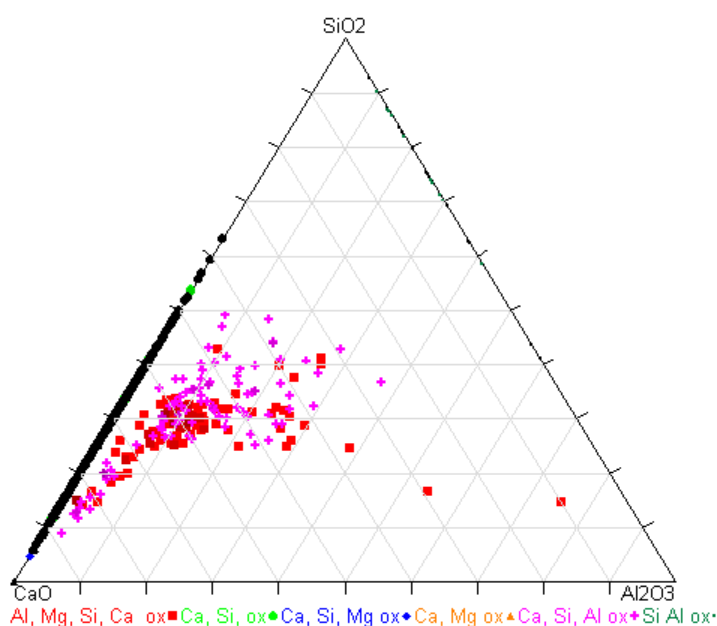
Number of features = 2493

Number / mm^2 = 12 mm^{-2}

Sample area

analysed = 201.7 mm^2

| Sample | rank | Area fraction % | Number | Number density mm^{-2} | Number density mm^{-3} | ECD | | Length | | Aspect ratio | |
|--------|------------------|-----------------|--------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|------|
| | | | | | | mean μm | max. μm | mean μm | max. μm | mean | max. |
| no. 60 | all inclusions | 0.0026 | 2493 | 12.4 | 11400 | 1.3 | 17.3 | 1.7 | 17.1 | 1.5 | 4.3 |
| | oxides | 0.0015 | 1483 | 7.4 | 6770 | 1.3 | 17.3 | 1.7 | 17.1 | 1.5 | 4.3 |
| | sulphides | 0.0000 | 1 | 0.005 | 4.6 | 1.1 | 1.1 | 1.6 | 1.6 | 1.7 | 1.7 |
| | oxide & sulphide | 0.0011 | 1009 | 5.0 | 4680 | 1.3 | 16.6 | 1.7 | 16.7 | 1.5 | 2.7 |



Summary statistics for

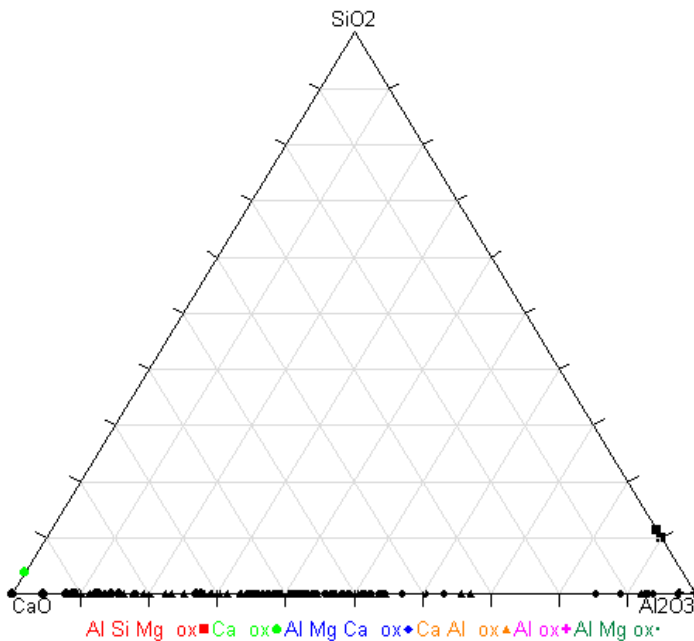
specimen : X1670-30, min size 1.0 µm, 10 kV

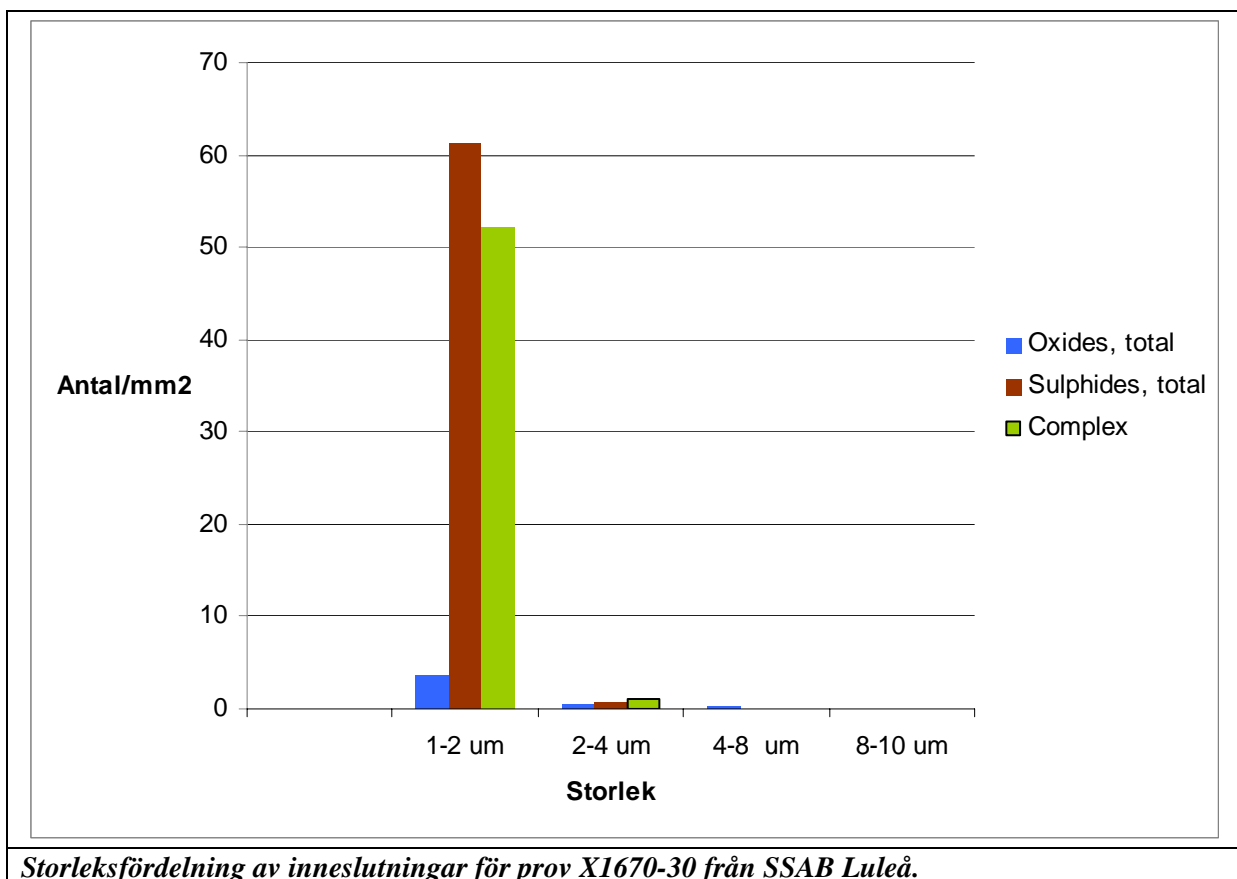
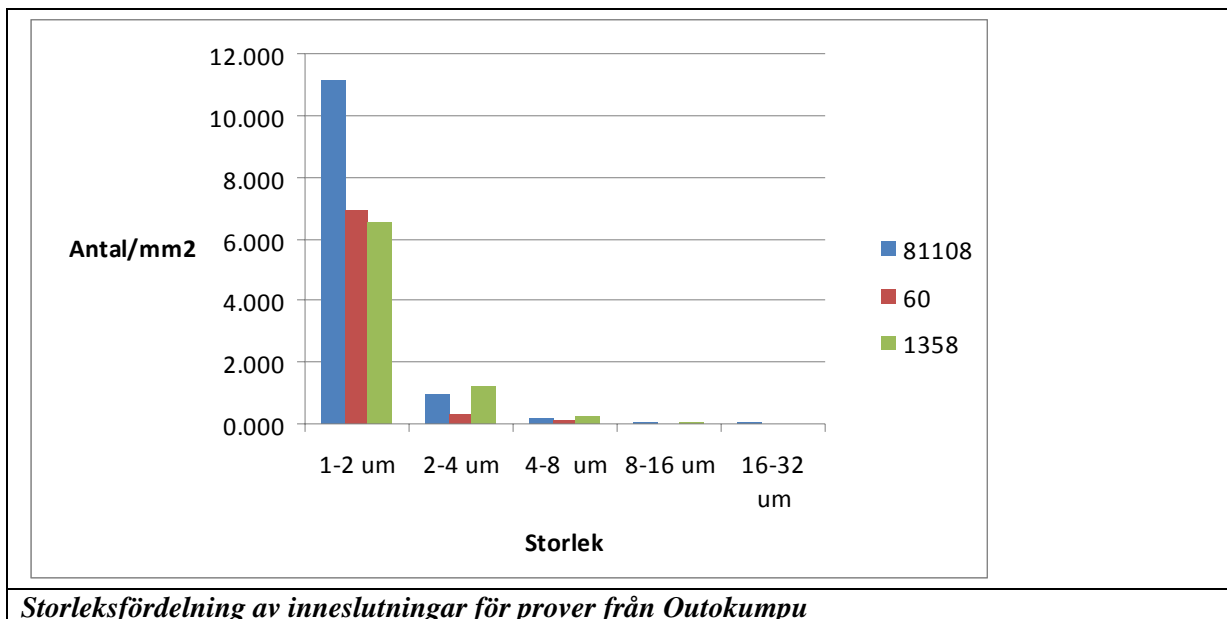
Min. inclusion size (pixel / ECD) = 9 / 1.03 µm

All fields area = 57.7 mm² No of fields = 217
 Area fraction = 0.0160 %
 Number of features = 6897
 Number / mm² = 120 mm⁻²

Sample area analysed = 57.7 mm²

| Sample | rank | Area fraction % | Number | Number density mm ⁻² | Number density mm ⁻³ | ECD | | Length | | Aspect ratio | |
|----------|------------------|-----------------|--------|---------------------------------|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|--------------|------|
| | | | | | | mean µm | max. µm | mean µm | max. µm | mean | max. |
| X1670-30 | all inclusions | 0.0160 | 6897 | 119.6 | 175000 | 1.3 | 8.6 | 1.7 | 11.4 | 1.5 | 4.2 |
| | oxides | 0.0011 | 249 | 4.3 | 6320 | 1.5 | 8.6 | 2.0 | 11.4 | 1.4 | 4.2 |
| | sulphides | 0 | 3568 | 62 | 90500 | 1 | 5 | 2 | 6 | 1 | 4 |
| | oxide & sulphide | 0.0072 | 3074 | 53.3 | 78000 | 1.3 | 8.5 | 1.7 | 10.0 | 1.5 | 4.0 |
| | nitrides | 0 | 6 | 0.1 | 152 | 2 | 3 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| | nitrides complex | 0 | 15 | 0 | 381 | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 |





DEN SVENSKA STÅLINDUSTRINS BRANSCHORGANISATION

Organisationen 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, 111 87 Stockholm • Kungsträdgårdsgatan 10
Telefon 08 679 17 00 • Fax 08 611 20 89
E-post office@jernkontoret.se • www.jernkontoret.se

