

pO₂-metingen in metaalslakken

met de RAPIDOXTM

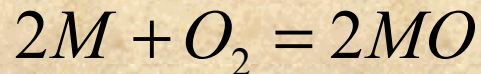
Nele Moelans
September 2001

Opbouw van de presentatie

- Wat is pO_2 ? + Belang van pO_2
- Alternatieven voor het bepalen van de pO_2 van de slak (Celox SLAC)
- Producten van Heraeus Electro-Nite
- Meetprincipe + meetopstelling + verloop van een meting
- Bespreking van de meetresultaten

Wat is pO_2 ?

- = de dampdruk van O_2 boven het bad
- Bij evenwicht :
 $pO_2(\text{metaal})=pO_2(\text{matte})=pO_2(\text{slak})$
- Bepaalt evenwicht M/MO



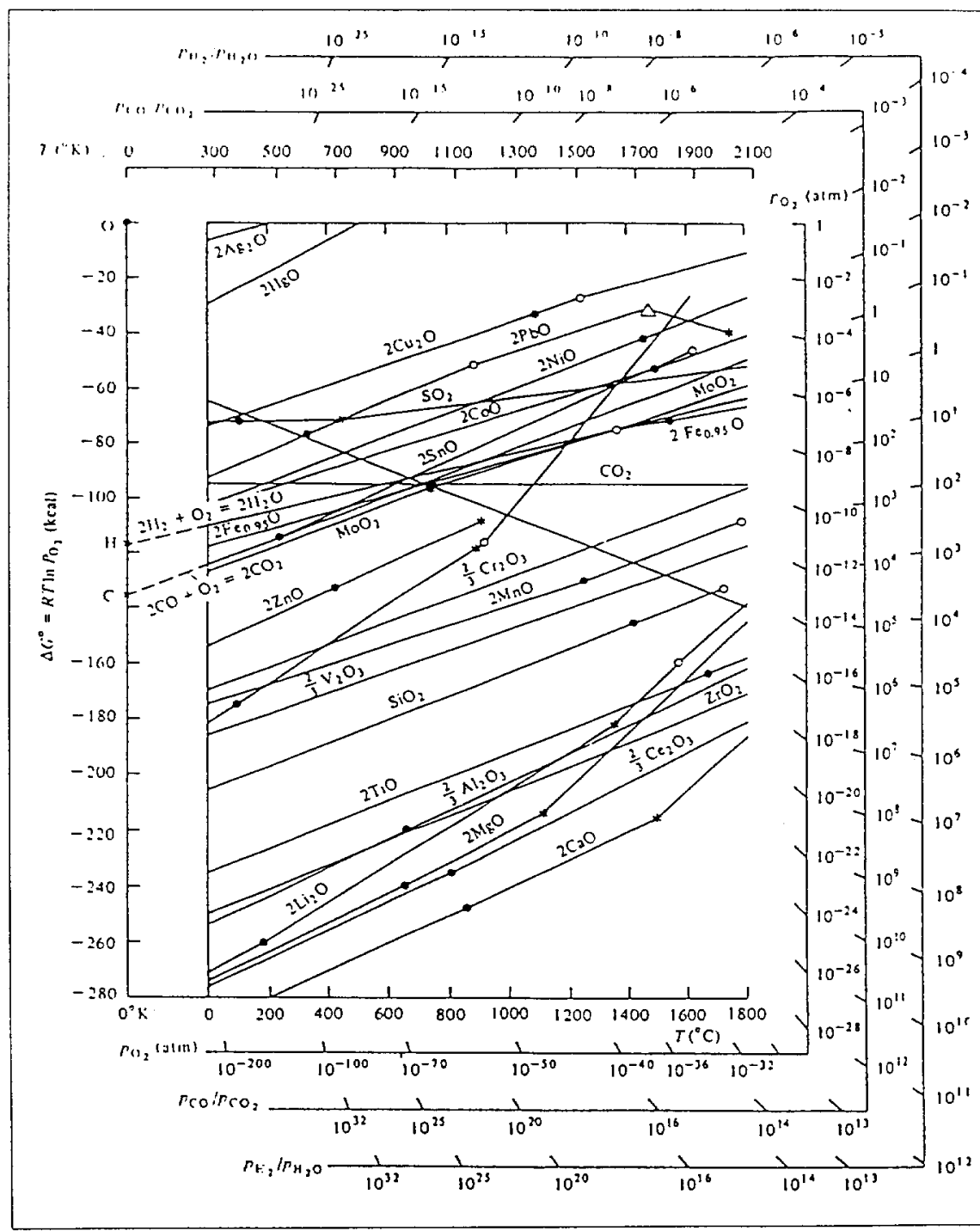
$$K = \frac{a_{MO}^2}{a_M^2 pO_2} \Rightarrow \sqrt{KpO_2} = \frac{a_{MO}}{a_M}$$

$$a_{MO} = \gamma_{MO} * N_{MO}$$

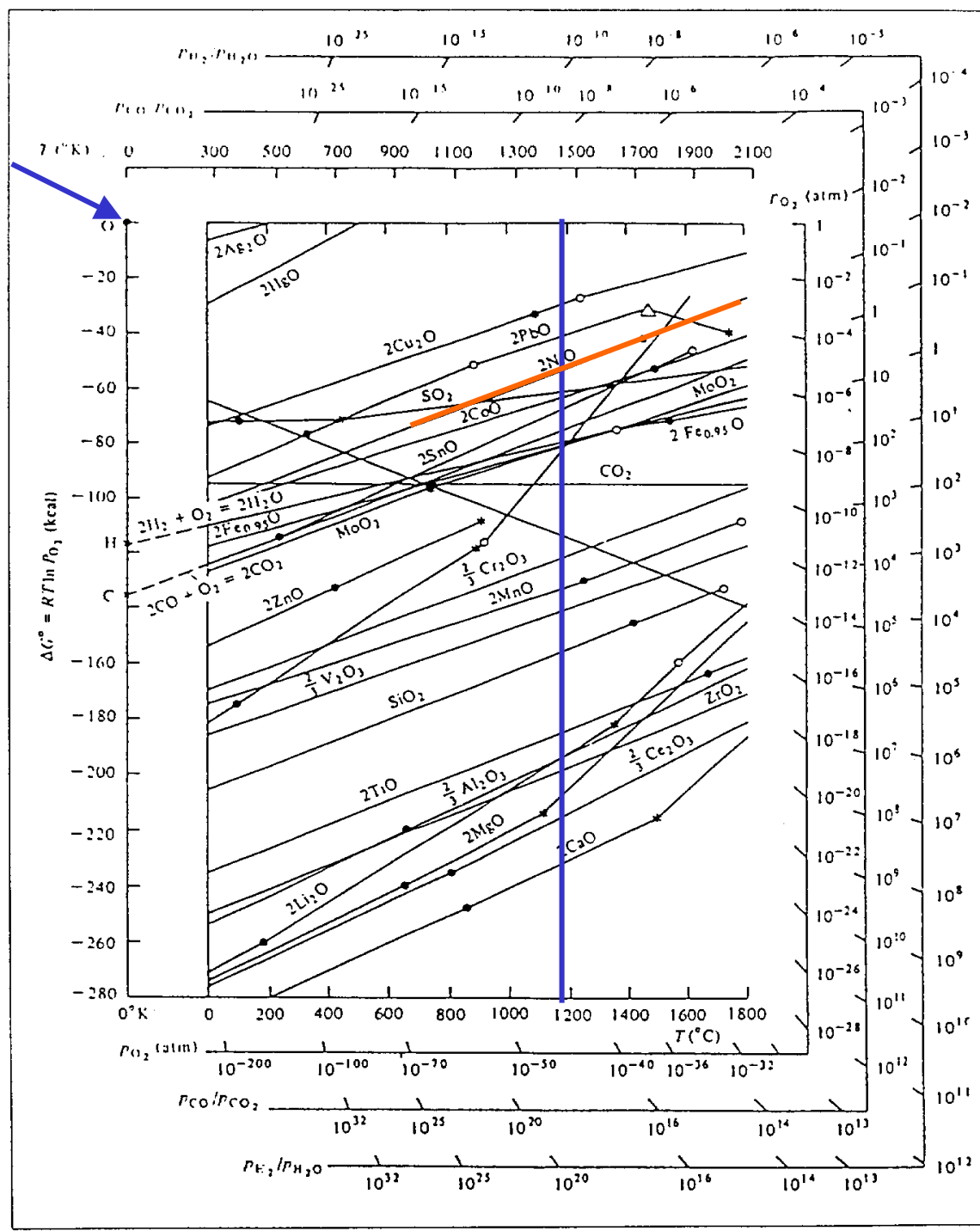
Voorstelling van pO_2 op diagrammen

- Ellinghamdiagram voor oxiden: $T-\Delta G^0$
 - relatieve stabiliteit van oxiden
 - ontbindingsdampdruk van pO_2 voor de zuivere stoffen
- Yazawa diagram: $\log(pO_2)-\log(pS_2)$
 - Lijnen van constante pSO_2
 - Relatieve stabiliteit
 - ontbindingsdampdruk

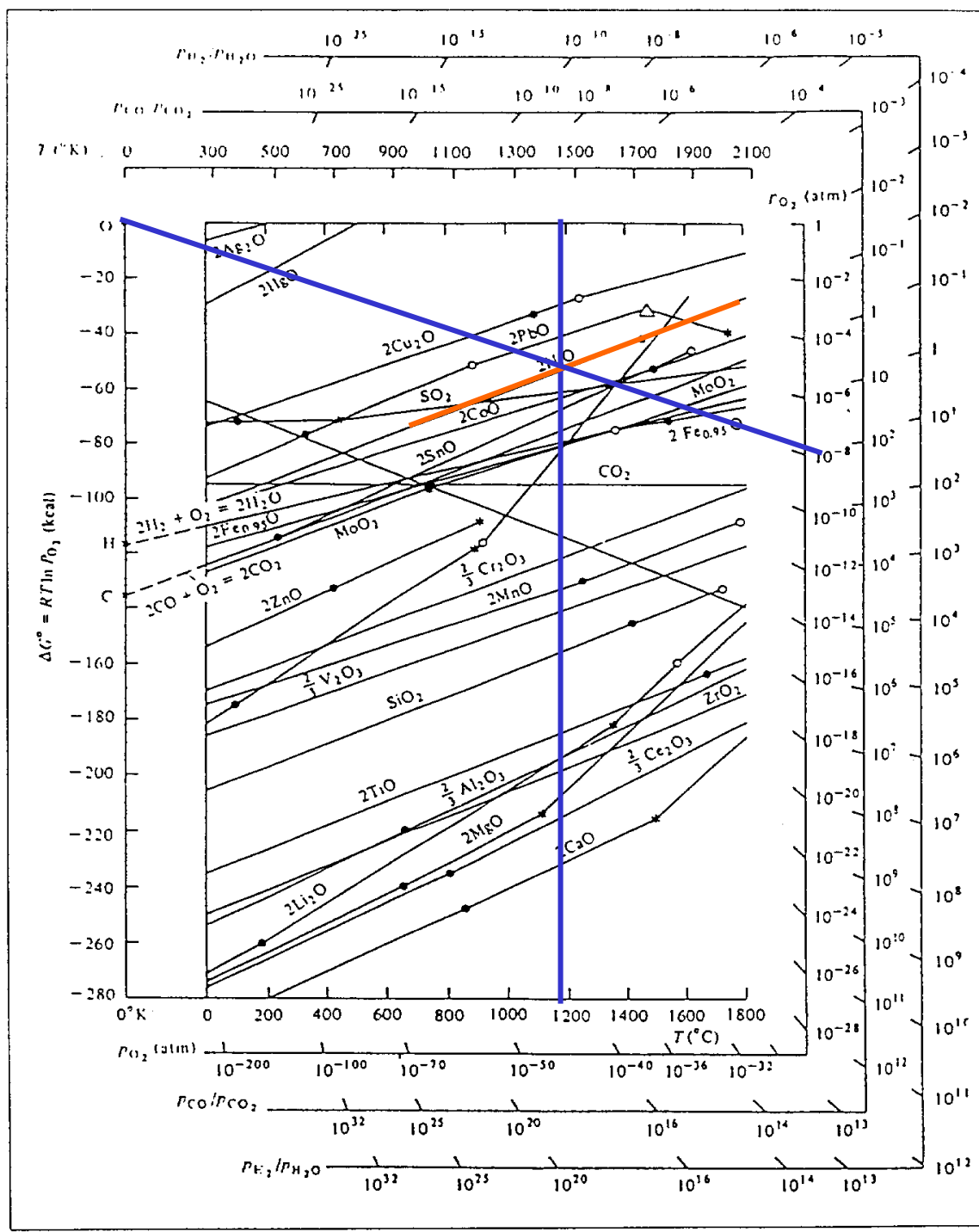
Ellingham- diagram voor oxiden



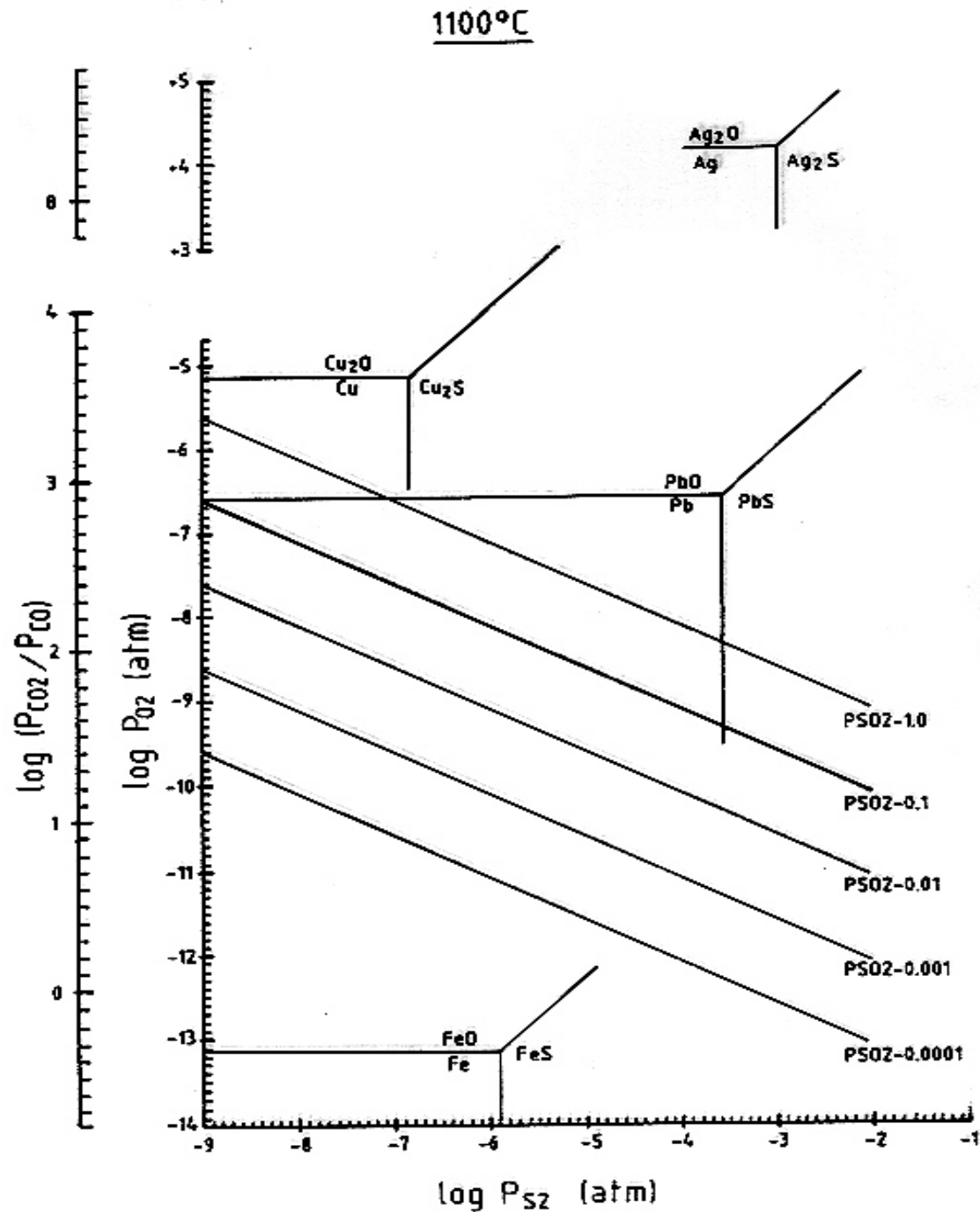
Ellingham- diagram voor oxiden



Ellingham- diagram voor oxiden



Yazawa diagram



Informatie over de pO_2 is zeer waardevol in de metallurgie

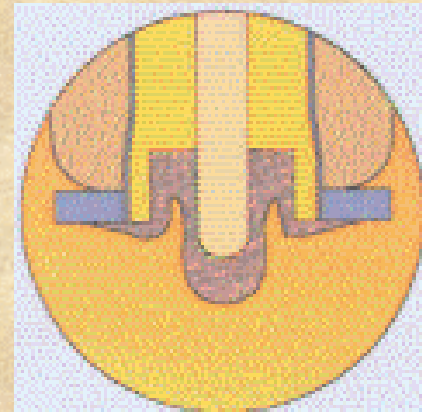
- Productie
 - Kwaliteit
 - Efficiëntie
- R&D
 - Situering van een proces \Rightarrow meer inzicht
 - Berekenen van activiteitscoëfficiënten van oxiden in de slak

Alternatieven en eerdere pogingen

- Uit chemische analyses + redenering op Ellinghamdiagram en Yazawa diagram
- Meting van de pO_2 in de metaalfase met Celox
- Celox SLAC
 - UM, 1983
 - Staalslakken
 - Hoogovenslak
- Rapidox
 - Staalslakken
 - Deze stage

Alternatief: de Celox-SLAC

- Ontwikkeld voor het on-line meten van de pO_2 in slakken
- Vereist de aanwezigheid van een metaalfase \Rightarrow er moet een grote hoeveelheid materiaal ingesmolten worden
- Regelmatig een foutieve meting
 - Perfect verticaal
 - Juiste viscositeit van de slak
- Beïnvloeding vanwege de pO_2 van de metaalfase



Heraeus Electro-Nite

- pO₂-sondes
 - Celox-sensor
 - Celox-SLAC sensor
 - Rapidox
- Waterstofsensoren
- Thermokoppels
- Monsternemer
- Uitleesapparatuur



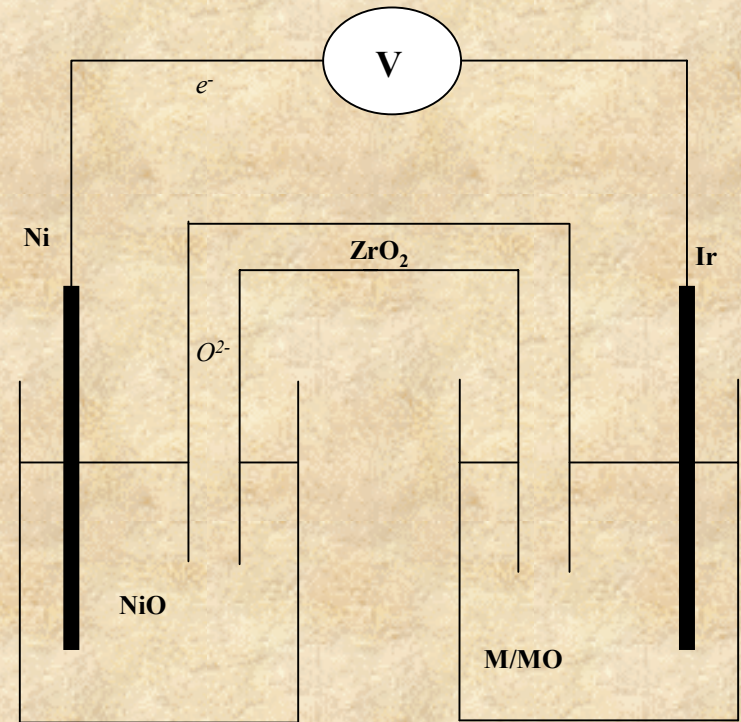
HERAEUS ELECTRO-NITE
INTERNATIONAL N.V.
Centrum Zuid 1105
B-3530 Houthalen

Meetprincipe van de Rapidox

Elektrochemische cel :

$\text{Ni} / \text{NiO} // \text{ZrO}_2(\text{MgO}) // \text{slak} / \text{Ir}$

- *Referentie-elektrode* :
 - Ni/NiO (standaard) : (1050 °C-1400 °C)
 - Mo/MoO (bij hogere temperaturen tot 1650 °C)
- *Werkelektrode* :
 - Inerte Iridium
- *Vast elektrolyt* : ZrO_2
 - transport van O^{2-} ionen (=zoutbrug)



Meetprincipe van de Rapidox

- Verband EMF- pO_2
 - Wet van Nernst :

$$EMF = \frac{RT}{nF} \ln \frac{pO_2(slag)}{pO_2(ref)}$$

- Ni/NiO referentie :

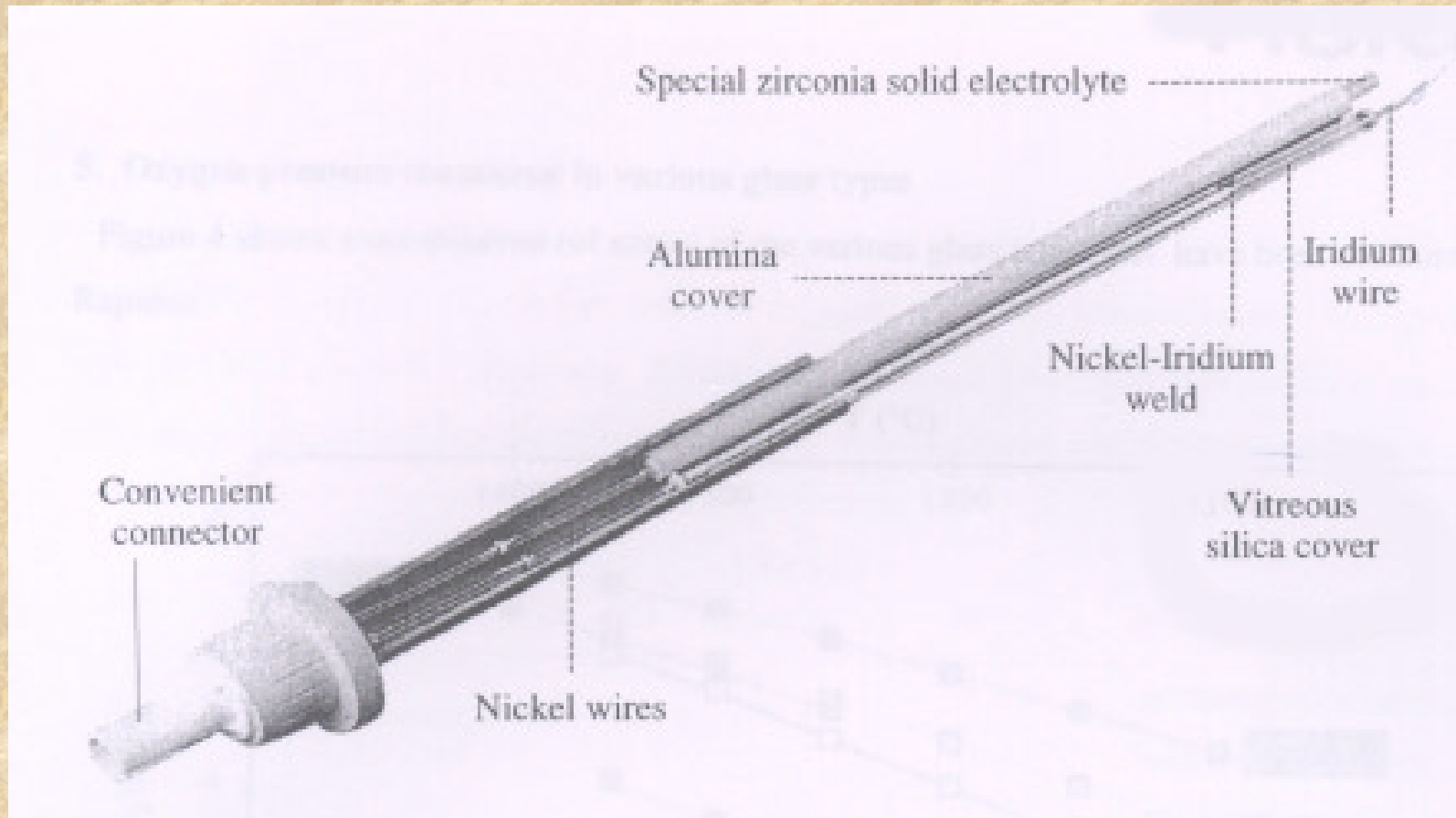
$$\log(pO_2) = \frac{20,171 * EMF - 24420}{T} + 8,88$$

pO_2 (bar), EMF (mV), T (K)

Polarisatie

- Belangrijkste oorzaken
 - Contact-en weerstandsverliezen
 - Transport van ionen doorheen de slak is niet snel genoeg
- Leidt tot een (in absolute waarde) kleinere celspanning
 - Systematische fout op de pO_2
- Beperken van polarisatie door
 - Draaien van het bad
 - Voldoende vloeibare slak
 - Referentie kiezen met een pO_2 in de buurt van de pO_2 van de slak

De Rapidox sensor

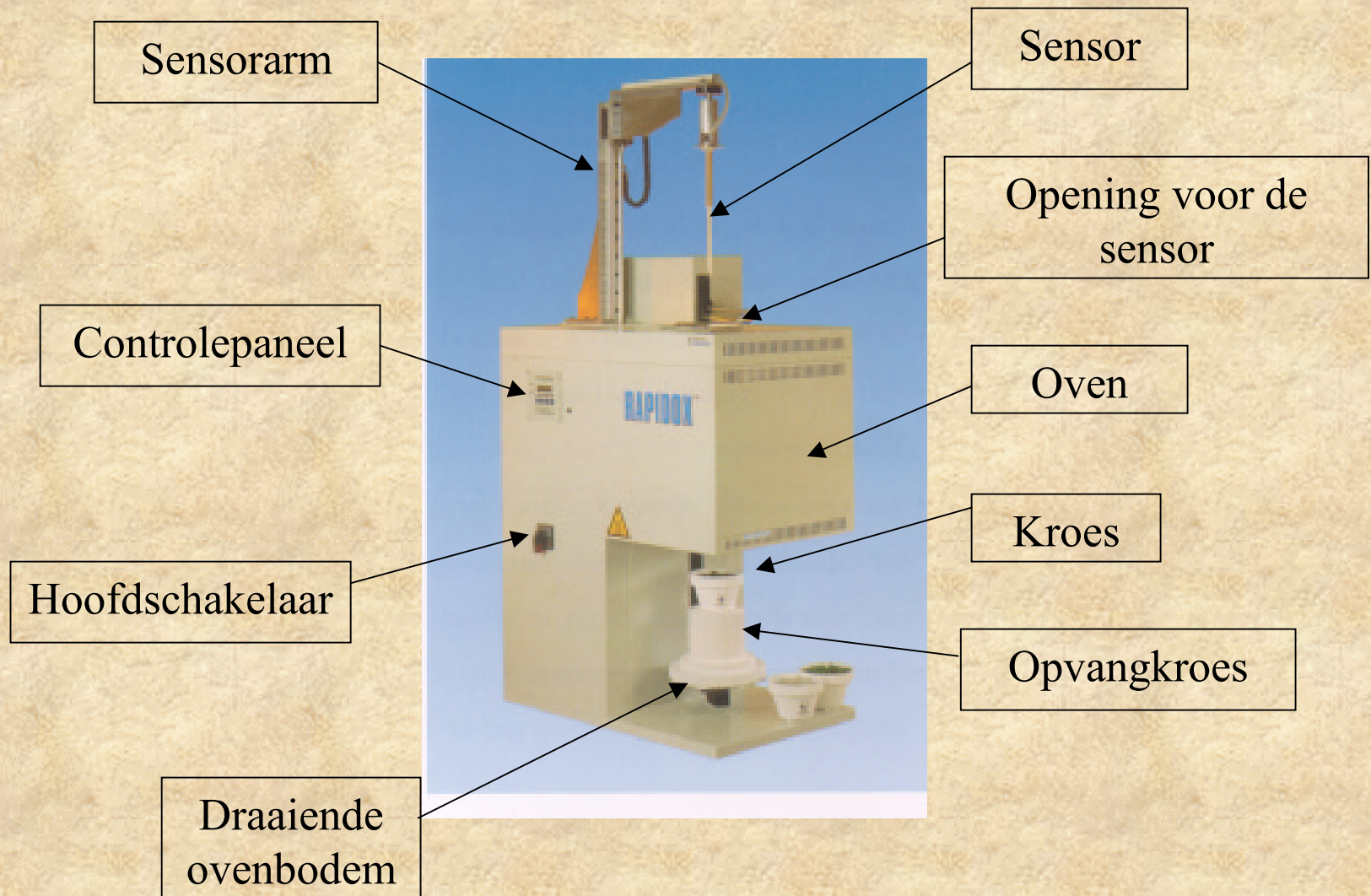


- Ontwikkeld voor de glasindustrie

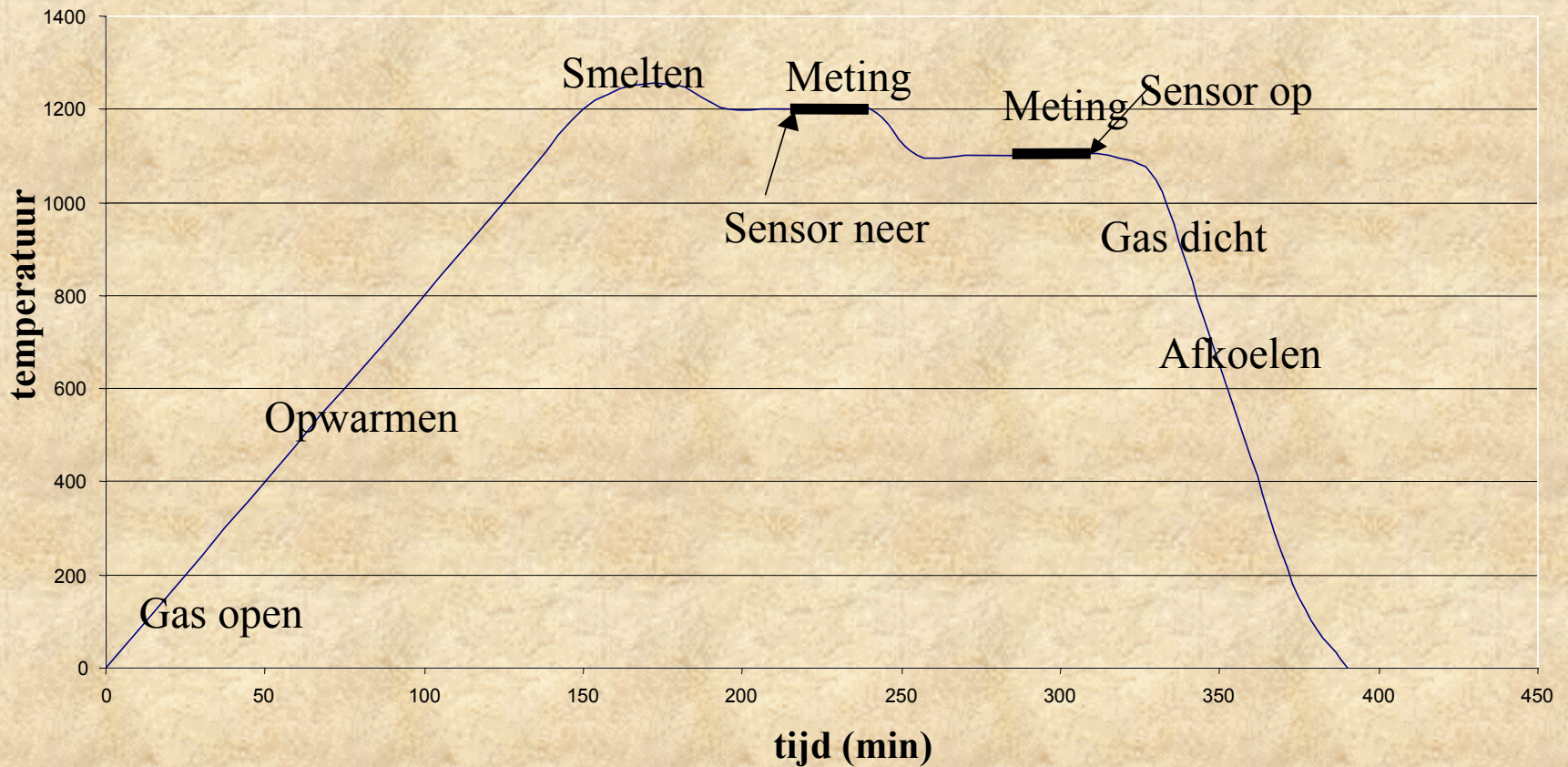
De atmosfeer

- Stikstof (99,8%),(100 liter / uur)
- O₂ in de atmosfeer beïnvloedt de meting
 - Afkomstig van
 - Onzuiverheden in de stikstof
 - Opgesloten tussen de lading
 - Oven is niet volledig dicht
 - Lost op in bovenste laagje van de slak
- Koolstoflaagje beschermt de slak tegen indringende O₂

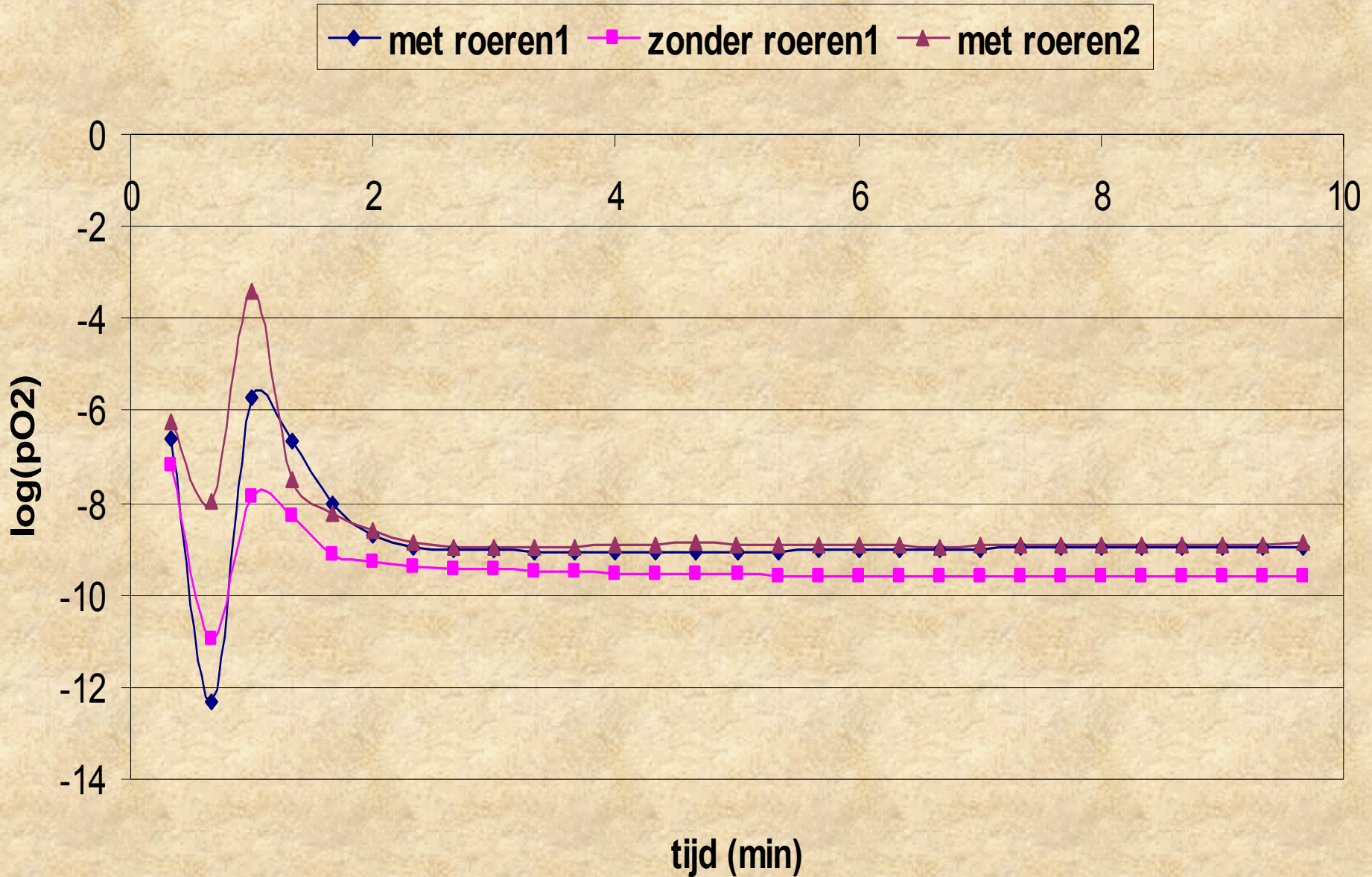
De meetopstelling



Verloop van een meting

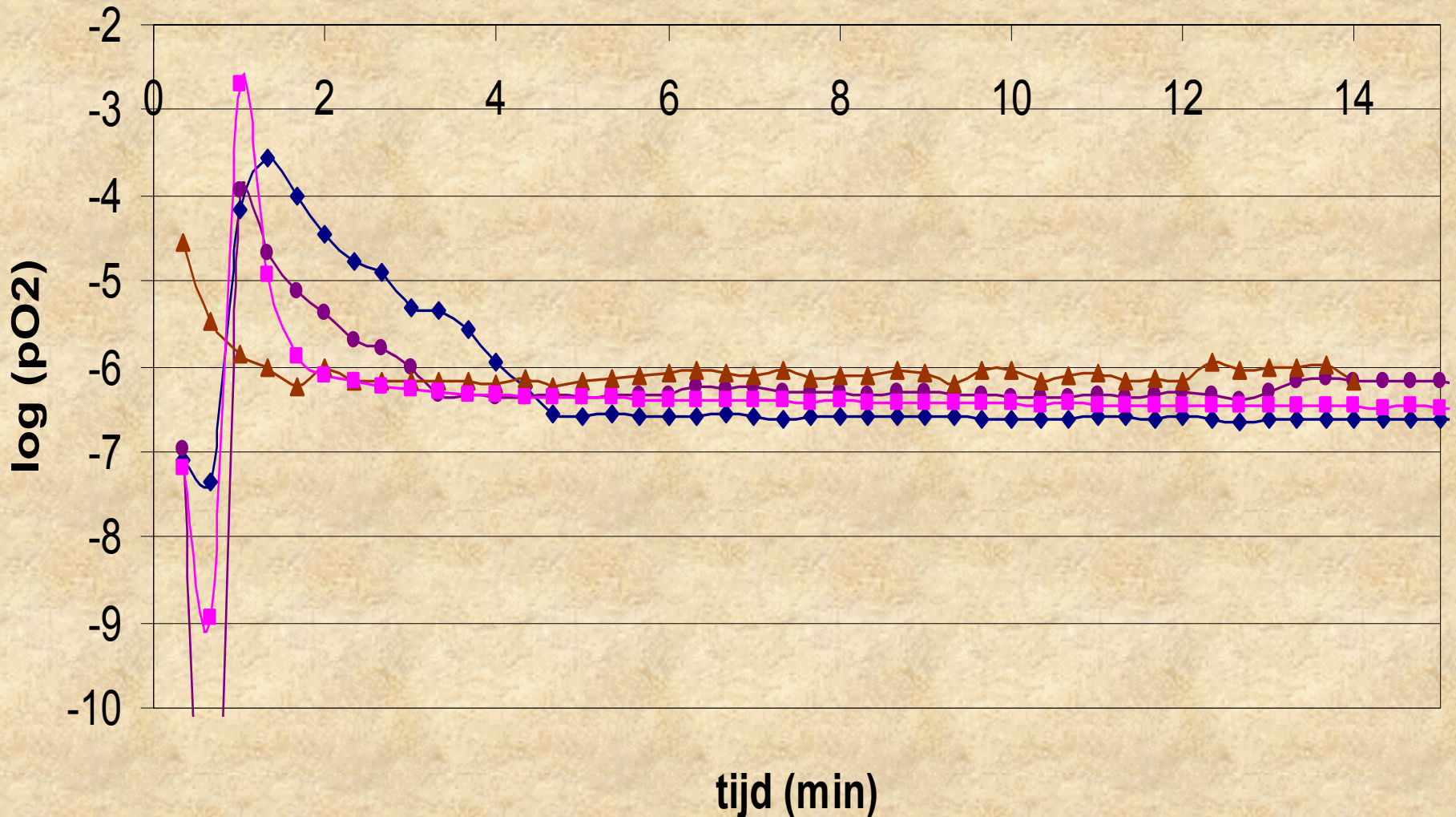


pO₂-meting in slak 1 bij 1200 °C

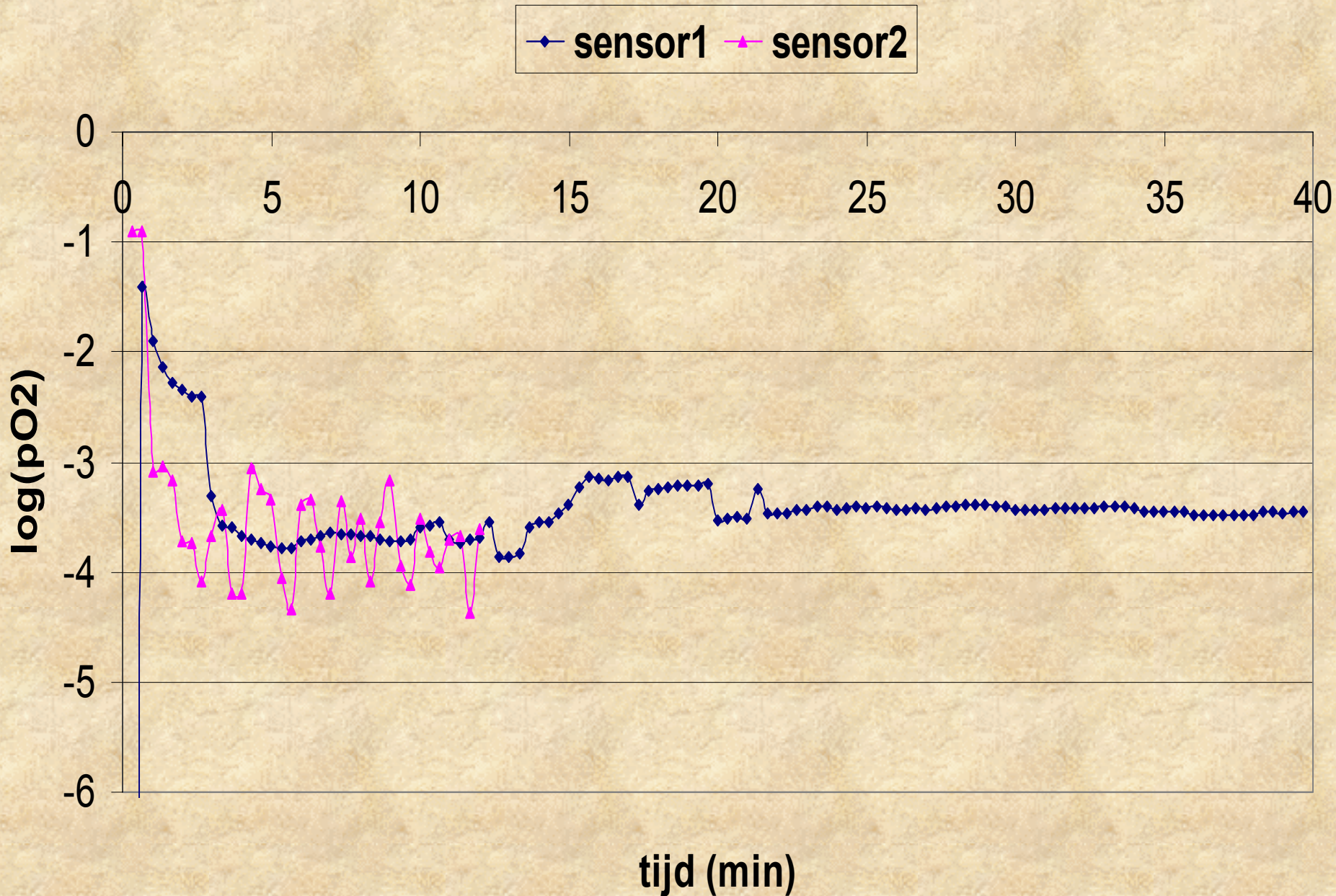


pO₂-meting in slak 4 bij 1200 °C

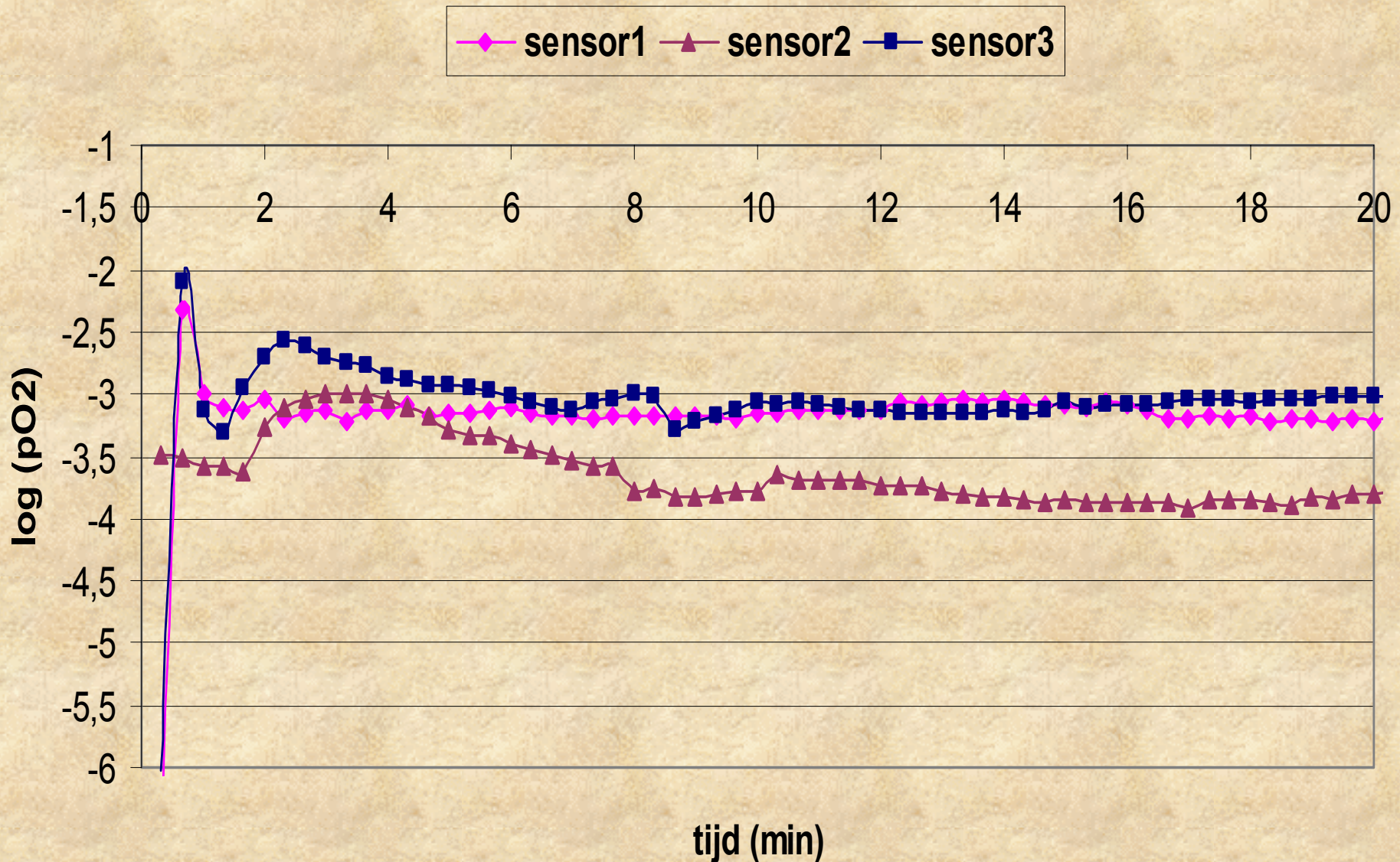
◆ met koolstof 1 ● met koolstof 2 ▲ met koolstof 3 ■ zonder koolstof



pO₂-meting in slak 5 bij 1200 °C



pO₂-meting in slak 6 bij 1100°C



Er werden pO_2 's gemeten tussen
 10^{-11} en 10^{-3}

	1100°C	1200°C
Slak 3	<i>-12</i>	$-10,6 \pm 0,1$
Slak 1	<i>-10,2</i>	$-9 \pm 0,1$
Slak 4	<i>-7,2</i>	$-6,3 \pm 0,3$
Slak 5	<i>-4,3</i>	$-3,7 \pm 0,5$
Slak 6	$-3,2 \pm 0,6$	$-2,6$

Beoordeling van de Rapidox

- Voordelen
 - Proeven op labo-schaal mogelijk
 - Geen metaalfase nodig
 - Theoretisch verband celspanning- pO_2
 - Meting kan volledig geautomatiseerd worden
- Nadeel
 - Lange opwarm en afkoeltijden
 - Geen mogelijkheid tot toevoegingen tijdens de proef