

Kemijski problemi v osnovni črni metalurgiji

Podan je pregled kemijske problematike v osnovni črni metalurgiji in njena analiza z ozirom na glavne zahteve proizvodnje. Po pregledu razvoja in sedanjega stanja pridemo do ekstremnih zahtev, ki jih pred kemika postavlja v tej smeri razvoj sodobne metalurgije.

Kot tri osnovne metode, ki pokrivajo večji del problematike, so obdelane, optična emisijska spektroskopija vključno s spektrografijo, stiloskopija in zlasti direktno spektroskopijo, rentgenska fluorescenca in plinska kromatografija. Podane so osnove, možnosti in uporabnost teh treh metod.

Na kratko so nakazane tudi druge fizikalno-kemijske metode. Posebej je obravnavano izredno važno določevanje C in S, določevanje plinov v jeklu in določevanje vključkov. Poudarjena je važnost klasičnih mokrih metod kemijske analize za sodobne fizikalne in fizikalno-kemijske metode.

Pregled je zaključen s kratkim orisom eventualnih smeri bodočega razvoja kemijske kontrole v osnovni črni metalurgiji.

UVOD

Potrebnost kemične analize v proizvodnji grodlja in jekla je nedvoumna in je ni treba posebej poudarjati. Ni eno glavnih, vendar pa le bistveno kolesce v proizvodnem mehanizmu. Sicer pa ni važen odnos do kemijskih problemov na tem ali onem mestu, važno je dejstvo, da je z razvojem tega področja mogoče občutno doprinesati k hitrosti, kakovosti in ekonomičnosti proizvodnje. Delež se ne more meriti z deležem razvoja osnovne tehnologije v proizvodnji grodlja in jekla, vendar pa je tolikšen, da ga ne smemo zanemariti. Hiter in natančen kemijski servis je eden od pogojev za uspešno uporabo moderne metalurške tehnologije.

Danes pravzaprav ne moremo več govoriti o vključitvi kemijske analize v tok proizvodnje, ampak o vključitvi kemije v tok proizvodnje. Čeprav se omejimo le na osnove črne metalurgije, to je proizvodnje grodlja in jekla, se srečamo, da se tako izrazim, s kemijo v malem. Nove vrste jekel, poostritev kemijskih toleranc, uporaba kisi-ka, vakuumaska degazacija, kontinuirno litje, zahteva po zasledovanju nižjih koncentracij škodljivih primesi in kopico drugih zahtev širi delokrog kemika. Razvoj je tako vsestranski, da postajajo meje med kemijo, metalurgijo, fiziko, elektronikom in energetiko tudi na področju črne metalurgije vedno bolj nejasne. Levji delež pri tem imajo

zahteve po večji hitrosti, natančnosti, občutljivosti, čistosti jekla in poznavanju pogojev v proizvodnih agregatih.

Če hočemo na kratko prikazati delež kemije v osnovni črni metalurgiji, se moramo že vnaprej strogo omejiti na jedro problematike in smer njenega reševanja. Jasno je, da mora pri tem odpasti vsako podrobnejše prikazovanje klasičnega načina reševanja problematike, ki je znan. Po drugi strani si ne moremo privoščiti revije najnovejših tehnik in postopkov s trenutne fronte raziskav, ker še niso povsem zrele za vključitev v proizvodnjo. Skoraj pravilo je, da vsaka nova metodika v začetku obeta veliko, med valjem časa in praktične uporabe pa se zdobe vsi prisiljeni okraski in ostane golo jedro njenih resničnih prednosti, ki jih lahko postavimo na realna tla proizvodnje. S tem nikakor ne mislimo odrekati globokega spoštovanja do tistega, kar je bilo napravljenega na klasičnem področju in na področju najnovejših raziskav. Posebej si bomo ogledali le manjše število metodik, ki pokrivajo pretežni del metalurgovih zahtev in jih smatramo za realne v pogojih naše osnovne črne metalurgije. Ostalo bomo na kratko nakazali ali pa le opozorili na tozadevno obširnejšo literaturo. Posameznih komercialnih aparatov ne bomo naštevali, ker je težko dati nek univerzalen nasvet in karakterizirati ta ali oni aparat, ker je razvoj zelo hiter in taka karakteristika naglo zastari. Vsako nabavo je treba obravnavati posebej za dane prilike in ob času, ko potreba dozori.

Taki pregledi so največkrat napravljeni z gledišča metalurga in slede njegovemu načinu mišljenja po logičnem zaporedju metalurških procesov. Metalurgi naj nam oprostijo, da smo tu odstopili od tega principa in napravili pregled po načinu reševanja kemijske problematike, torej z gledišča kemika, kar se nam zdi smotrnejše in krajše.

PREGLED KEMIJSKE PROBLEMATIKE

Celotno kemijsko problematiko v osnovni črni metalurgiji lahko po njenem namenu razčlenimo v štiri skupine:

1. Kontrola surovin in materialov.
2. Spremljanje tehnoloških procesov.
3. Kemijsko atestiranje produktov.
4. Kemija v energetiki in vzdrževanju.

Kontrola surovin in materialov ima komercialni in tehnološki pomen. Tudi na osnovi kemijske

preiskave se plačujejo, sprejemajo ali zavračajo surovine. Vhodna kontrola potrebuje kemijske podatke predvsem zaradi ocenitve tehnološke uporabnosti surovin. Jasno je namreč, da mora metalurg med drugim čim natančneje poznati tudi kemijsko karakteristiko surovin in materialov, da bo za izdelavo določenega produkta in zahtevane kvalitete izbral odgovarjajoče surovine v pravilni količini in jih pregledal po tehnološko in ekonomsko najbolj odgovarjajočem postopku. Take surovine so ruda, koks, plavžni prah; bazični dodatki kot apno, apnenec in dolomit; kisli dodatki v obliki glinenih škrljevcev, kamenin z visoko vsebnostjo kremenca in kremenčevih peskov; v vrsto dodatkov spada tudi boksit, kalcijev fluorid itd. V drugo vrsto osnovnih izhodnih materialov spadajo grodelj, staro železo, železna goba, svinje, legirani ostružki in podobno. Zelo važna vrsta surovin so ferolegure in legirne kovine (tabela 1). Za metalurga je prav gotovo bistvene važnosti vrsta in kvaliteta ognjeodpornih materialov in cementa. Kemijska sestava teh materialov povečini ni bistvena in je za metalurga manj zanimiva, čeprav je često za dopolnitev mehanske in termične ocene potrebna. Nasprotno pa analiza teh materialov nikakor ni preprosta stvar. Eden od vzrokov za redkejšo tovrstno kontrolo je prav gotovo komplicirana dolgotrajnost in cena klasičnih postopkov. Posebne vrste surovine so še grafit, karburit in saje.

Spremljanje tehnološkega procesa s kemijske strani je pravzaprav spremljanje koncentracijskih in kemijskih sprememb. Take spremembe nastajajo pri proizvodnji grodlja že pred plavžem, in sicer pri peletiziranju, aglomeriranju in pripravi vsipa. Važnost kemijske kontrole v tem delu pro-

Material	Zahtevane določitve
Ferosilicij	C, S, Si, Mn, P, Al, Ti, As, Ca, Mg, Fe, Co, Cu, Ni, SiO ₂ , SiC, N ₂ , H ₂
Feromangan	C, S, Si, P, Mn, Al, As, Cr, Co, Cu, Ni, Ti, N ₂
Ferobor	B, Al, Si
Ferokrom	C, S, Cr, Si, Mn, P, As, Al, Ti, Co, Cu, Ni, V, Cr ₂ O ₃ , H ₂ , N ₂
Feromolibden	C, S, Mo, Si, Mn, P, S, As, Cu, W, N ₂
Feroniobtantal	Nb, Ta, C, Si, Ti, Al, Sn, H ₂
Ferofosfor	P, C, S, Si, Mn, Cu, N ₂
Ognjeodporni materiali na bazi cirkonijevega oksida	žaroizguba, Si, Zr, Al, Ti, Ca, Mg, Fe, H ₂ O
Silicijev karbid	Si, Al, Fe, Ca, Mg, C
Grafitna opeka	žaroizguba, Si, Fe, Al, Ca, Mg, C, silicijev karbid
Grafit	H ₂ O, pepel (Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg), C
Surova voda, mehčana voda, odpadne vode	trdota, kisik, Ph, klorid, sulfat, sulfid, fosfat, cianid, Fe, Mn, Ca, Mg, Cu, Zn, Si, CO ₂ , H ₂ S, SiO ₂ , netopne snovi, organske snovi, alkalnost, fenoli, maščobe
Plavžni plin	CO, CO ₂ , O ₂ , H ₂ , CH ₄ , N ₂ , težki ogljikovodiki, primesi (plavžni prah, benzol, amoniak, naftalin, HCN, H ₂ S, skupno žveplo, katran, vlaga, kalorična vrednost.
Generatorski plin	stopnja katraniziranja, metan, butan, propan, višji ogljikovodiki, kalorična vrednost, O ₂ , N ₂ , H ₂ S
Zemeljski plin in mešanice z zrakom	CO ₂ , O ₂ , CO, H ₂ , SO ₂
Dimni plini	CO ₂ , CO, O ₂ , H ₂ , H ₂ O, SO ₂ , SO ₃
Atmosfera v peči	nezgorelo gorivo
Kisik	O ₂ , N ₂ , H ₂ , H ₂ O, C ₂ H ₂
Zrak	CO ₂ , H ₂ O, CO, H ₂ S, SO ₂ , SO ₃ , HCN, prah
Mazut in nafta	gostota, viskoznost, plamenišče, gorišče, nevtralizacijsko število, število umiljenja, H ₂ O, S, pepel
Mazalna olja in masti	gostota, viskoznost, plamenišče, gorišče, nevtralizacijsko število, število umiljenja, H ₂ O, S, pepel, trdi asfalt,
Izolacijska olja	probojnost, staranje, odpornost proti koncentrirani žvepleni kislini
Plavžni prah	Si, Fe, Mn, P, S, As, Al, Ti, Ca, Mg, Ba, Sr, K, Na, Sb, Pb, Cr, F, Co, Cu, Ni, V, Zn, Sn
Koks in polkoks	C, pepel (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, P, S, Mn, Zn, V, itd.) N, O, H,
Karburit in saje	C, pepel (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, P, S, Mn, Zn, V, itd.) katranske snovi
Plavžne žindre	Si, Al, P, Ca, Mg, prosti CaO, Fe, Mn, Ti, kovinski Fe, FeO, Fe ₂ O ₃ , skupno žveplo, sulfatno žveplo, sulfidno žveplo, Na, K, prosti C, kalcijev karbid, CO ₂

Material	Zahtevane določitve
Surovo železo	C, S, Cg, Si, Mn, P, Al, Cr, V, Cu, Sn, Sb, As, Pb, Ca, Mg, B, Zn, H ₂ (za desoksidacijo in legiranje npr. zrcalovine)
Jeklo	C, S, Si, Mn, P, Cr, Co, Mo, Ni, Ti, V, W, Cu, B, Nb, Ta, Sb, As, Sn, Zr, Ce, O ₂ , N ₂ , H ₂ vključki
Staro železo, ostružki, livarski in topilniški odpadki, svinje	C, S, P, Mn, Cr, Co, Mo, Ni, Ti, V, W, Cu, B, Nb, Ta, Sb, As, Sn, Zr, Ce, O ₂ , H ₂ , N ₂ vključki
Al kovina	Al, Si, Mn, Pb, Fe, Co, Cu, Mg, Ni, Zn, Sn, As
Cer kovina	Redke zemlje H ₂
Cr kovina	S, Fe, Al, Mn, Cu, Ni, V, H ₂
Co kovina	Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Al, Fe
Ni kovina	C, S, Si, Mn, P, Ni
W kovina	As, Fe, Co, Cu, Zn
	W, Fe, Mo, P, Zr, Ni, Cr, Cr, O ₂

Material	Zahtevane določitve
Martinske žlindre	Si, Al, P, Ca, Mg, prosti CaO, Fe, Mn, kovinski Fe, FeO, Fe ₂ O ₃ , skupno žveplo, sulfatno žveplo, sulfidno žveplo, prosti C, kalcijev karbid, CO ₂
Zlindre iz elektropeči	Si, Al, P, Ca, Mg, prosti CaO, Fe, Mn, kovinski Fe, FeO, Fe ₂ O ₃ , skupno žveplo, prosti C, kalcijev karbid, CO ₂ , F, Cr, V, W, Mo, Co
Kisli ognjeodporni materiali z visoko vsebnostjo Si	žaroizguba, Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Mn, Na, K, H ₂ O
Polkisli in bazični ognjeodporni material z visoko vsebnostjo Al	žaroizguba, Si, Al, Ti, Ca, Mg, Mn, Fe, H ₂ O
Dolomitne in magnezitne surovine in izdelki (brez katrana)	žaroizguba, Si, Al, Ti, Ca, Mg, Mn, Fe, H ₂ O
Dolomitne in magnezitne surovine in izdelki (s katranom)	katran, Si, Al, Ti, Ca, Mg, Mn, Fe, H ₂ O
Ognjeodporni materiali in izdelki z visoko vsebnostjo glinice	žaroizguba, Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Mn, Na, K, H ₂ O
Kromitni ognjeodporni materiali	Si, Al, Ti, Ca, Mg, Cr, V, Fe, Mn, H ₂ O, žaroizguba
Ferotitan	Ti, C, S, Mn, P, Si, V, Cr, Al, Zr, Cu, O ₂ , H ₂
Ferovanadij	V, C, S, Si, Mn, P, Al, As, Cr, Cu, Ni, Ti, N ₂ , H ₂
Ferovolfram	W, C, S, Si, Mn, P, Al, As, Cr, Cu, Mo, Ni, Sn, H ₂ , N ₂
Ferocirkon in ferosilikocirkon	Zr, C, S, Si, Mn, N ₂ , H ₂
Aluminij silicij	Al, Si, C, S, Mn, P, Ca, Mg, Cr, Ti, H ₂ , H ₂
Kalcij silicij	Si, Ca, C, S, P, Al, Ti, Mg, N ₂ , H ₂
Mangan silicij	Si, Mn, C, S, P, Co, N ₂ , H ₂
Železna ruda, peleti	CO ₂ , Si, Fe, Mn, P, S, As, Al, Ti, Ca, Mg, Ba, Sr, K, Na, Sb, Sn, Pb, Cr, F, Co, Cu, Ni, V, Zn, H ₂ O vezana, organske snovi
Železna goba	Fe met., Fe celokupni, FeO, Fe ₂ O ₃ , Si, Fe, Mn, P, S, As, Ti, Ca, Mg, Ba, Sr, K, Na, Sb, Sn, Pb, Cr, F, Co, Cu, Ni, V, Zn
Aglomerat	CO ₂ , Si, Fe, Mn, P, S, As, Al, Ti, Ca, Mg, Ba, Sr, K, Na, Sb, Cr, F, Co, Cu, Ni, V, Zn, Sn
Apno, apnenec, dolomit	žarilna izguba, Si, Fe, Al, Ca, Mg, P, S, Mn, CO ₂
Glineni škrljavec, glinenci z visoko vsebnostjo SiO ₂	žarilna izguba, Al, Si, Mn, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti
Kremenčevi peski Si 95 %	žarilna izguba, Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K
Kalcijev fluorid-jedavec	F, Si, C, Ca, Al, Fe, Mg, Ba, Pb, S, P, Na, K
Boksit	Si, Mn, Fe, Al, Ti, Ca, Mg, Ni, Co, V, As, P, Cu, Pb, Cr
Material	Elementi, za katere se uporabljajo fotometrične določitve
Jeklo in grodelj	Si, Mn, P, Al, Sb, As, Pb, B, Cr, Co, Cu, Mo, Ni, Ce, N ₂ , Te, Ti, V, Bi, W, Zn, Ta, Nb, Mg
Ruda, peleti, sinter	Si, Fe, Mn, P, As, Ac, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Ni, V, Zn, Ti, Ca, Mg

Material	Zahtevane določitve
Aluminij	Bi, V, B, Cr, Mn, Fe, Si, Ti, Ni
Nikelj	Si, Fe, N ₂ , Ti, Si, Mn, Mg, Cu, Co, Zn
Molibden	Ni, W, Fe, Si, Mn, Cu, Nb, Ta
Kobalt	Si, Mn, As, Cu, Zn, Al, Fe
Volfram	Mo, P, Cu, Mn, Cr, Ni, Zr, Nb, Ta
Cr kovina	Fe, Si, Al, Mn, Cu, Ni, V
Ferosilicij	Si, Mn, P, Al, Ti, Co, Cu, As
Feromangan	Al, As, Cr, Co, Cu, Ni, P, Ti, Si
Ferokrom	Al, As, Ni, Co, Mn, Cu, P, Ti
Feromolibden	Cu, Mn, P, W, Si
Feroniobtantal	Nb, Ti, Ta
Ferofosfor	Mn, Cu
Ferotitan	Ti, Mn, Cu, As
Ferovanadij	Cr, Mn, Cu, Ni, P, Ti
Ferovolfram	Mo, P, Cu, Mn, Cr, Ni
Ferocirkon in ferosilikocirkon	Mn, Cu
Aluminij — silicij	P, Mn, Cr, Ti, Mg, Cu
Kalcij — silicij	Si, P, Ti, Mg, Mn, Cu
Mangan — silicij	Co, P, Mn, Cu

Material	Elementi, za katere se uporabljajo fotometrične določitve
Plavžne žlindre	Fe, Mn, P, As, Si, Ti, Al
Martinske žlindre	Fe, Mn, P, As, Si, Ti, Al
Zlindre iz elektro peči	Cr, Mo, W, Mn, Fe, Al, P, As
Ognjeodporni materiali	Fe, Mn, Ti, Al, Si, Sr
Surova voda, mehčana voda, in odpadne vode	sulfat, fosfat, cianid, Fe, Mn, amonij, Cu, Zn, fenoli O ₂ , SiO ₂
Apno, apnenec, dolomit	Si, Fe, Al, P, Mn
Glineni škrljavec, glinenci, kremenčevi peski	Fe, Al, Ti
Jedavec	Pb, P
Boksit	Mn, Fe, Ti, Ni, Co, V, As, P, Cu, Pb, Cr
Koks in polkoks (pepeli)	Si, Al, Fe, Mg, Ti, P, Mn, Zn, V itd.
Karburit in saje (pepeli)	Si, Al, Fe, Mg, Ti, P, Mn, Zn, V itd.

izvodnje naj podčrtamo s pripombo, da je analiza vsipa za metalurga važnejša kot predhodna kontrola surovin. Kontrola procesa v plavžu se omejuje le na kontrolo plinske faze, to je analizo plavžnega plina, vključno količino in sestavo plavžnega prahu. Na koncu procesa je zaželen kompletna analiza plavžne žlindre in surovega železa. Ako se tekoči grodelj nadalje homogenizira v mešalcih, je potrebna pred nadaljnjo predelavo tudi analiza taline iz mešalca. Pri indukcijskih elektro pečeh, kjer se običajno uporablja le postopek pretaljevanja, se spremljanje procesa omejuje na relativno majhno število kontrol taline; žlindra tu praktično ne pride v poštev. Bolj kompleksen je

problem pri SM pečeh in električnih obločnih pečeh. Tu se zahteva pogosta kompletna analiza taline, žlindre in atmosfere. Za današnje stanje tehnike kemijske kontrole pri nas tečejo ti procesi prehitro in nas silijo le v kontrolo taline in eventualno najnujnejših komponent v žlindri. S tem pa ni rečeno, da kompletna kemijska slika žlindre in atmosfere ni bistvene važnosti za metalurga. Šele ko bi imel tako popolno sliko, bo metalurg lahko s te strani popolnoma obvladal proces. Neizogibna pa je hitra in popolna kontrola pri modernih postopkih preprihavanja s kisikom, kjer teče proces dva do petkrat hitreje. Pri modernejših postopkih je izredne važnosti tudi spremljanje vodika, dušika in zlasti kisika v talini. Določevanje kisika, ki je deloma odvisno od koncentracije ogljika in nekoliko od temperature, je važno zlasti na koncu rafinacije jekla, posebno za tiste kvalitete, kjer je treba doseči zelo nizke vključke, na pr. jekla za kroglične ležaje. Spremljanje dušika je zanesljivo le za nekatere vrste jekla, in to na koncu šarže, da ga lahko še vežemo v nitrit in izberemo pravilno vrsto litja. Tudi kontrola vodika v jeklu je važna šele na koncu, ko določujemo nadaljnjo obdelavo jekla — kot degaziranje ali H_2 — žarjenje. Ako pozorneje pogledamo tabelo 1, vidimo, da je treba na nevarnost vodika paziti že pri surovinah, zlasti pri ferolegurah in na vlago, ki je tudi vir vodika. Kontrola dušika ni tako kritična, vendar jo vse preprogosteje uporabljajo.

Spremljanje tehnološkega procesa je za kemika v črni metalurgiji ena od najtežjih nalog zaradi izredno naglega razvoja metalurške tehnologije, ki zahteva vedno krajše čase, vedno večjo točnost in vedno večji program. Program se v talini širi v smeri oligoelementov, v žlindri zahtevajo razdelitev legirnih elementov in oligoelementov za izpopolnjevanje rafinacije in računanje odgorka, v atmosferi pa predvsem kisik in ogljikove okside. Določevanje plinov je našlo svoje važno mesto tudi pri kontroli degazacije.

Kemijsko atestiranje produkta je sestavni del celotnega testa gotovega produkta, ki gre v predelovalne obrate ali prodajo. V osnovi se tu kemijska problematika ne razlikuje od ekvivalentne problematike v tehnološkem procesu in bi to področje lahko priključili k spremljanju tehnološkega procesa. Važno je, da kemijski atest v možnih mejah odgovarja sestavi celotnega produkta, ker mora vzdržati notranjo in zunanjo kontrolo. Če se proizvodnja konča pri eni ali drugi vrsti grodlja, so pri nas v atestu večinoma še vedno osnovne sestavine grodlja, vedno pogosteje pa se zahtevajo tudi podatki za oligoelemente, katerih seznam je vedno daljši. Pri neposredni nadaljnji predelavi grodlja v jeklu je ta kontrola, kot smo že omenili, medfazna. Pri atestiranju masovnih jekel, še bolj pa nizko in visoko legiranih jekel je število legirnih elementov in oligoelementov v atestu večje in kemijska problematika jasno obsežnejša in težavnejša. V kemijskih atestih naših jekel je še vedno poleg legirnih elementov samo manjše število bolj zna-

nih oligoelementov, kar pa čez nekaj let ne bo več mogoče. Kupcu bo treba dati atest za večino ali celo vse oligoelemente. Med redne elemente je treba vključiti tudi kisik in dušik. Vprašanje vključkov je že sedaj pereče, v bodoče pa se bo še bolj zaostriло zlasti pri nekaterih vrstah jekel. Raziskovanje vključkov poteka iz tehničnih razlogov v gotovem produktu, torej že po končani tehnologiji, čeprav bi po svoji logiki lahko spadalo v spremljanje tehnološkega procesa, kar dokazuje tudi prenašanje težišča raziskav v smeri določevanja vključkov na mestu nastanka. Kot tretji eventualni produkt bi lahko omenili plavžno žlindro, če je sposobna za predelavo, predvsem v cement.

Kemija v energetiki in vzdrževanju ima zelo razdrobljeno problematiko. Metalurgu je potrebna toplotna energija, ki mu jo dajo trdna goriva kot koks in polkoks, tekoča goriva kot mazut, katran in nafta ter plinasta goriva, kjer bi omenili le zemeljski plin, ker so plinski generatorji v odmiranju. Sem bi lahko šteli tudi že zgoraj omenjeno analizo plavžnega plina in analizo dimnih plinov, zlasti pri SM pečeh. Jasno, da se pri uporabi električne energije ta problematika občutno skrči. Pri vseh gorivih je za metalurga predvsem važna kalorična vrednost, procent vode, procent žvepla, viskoznost in eventualno elementarna analiza; pri trdnih in tekočih gorivih je važen tudi podatek o procentu pepela. Sicer zelo važnih mehanskih lastnosti trdnih goriv pa v tej problematiki ne obravnavamo. Energetski viri so običajno tudi viri ekshalacij, ki onečiščajo atmosfero. In to področje kemije obsega tudi določevanje škodljivih emisij v obliki SO_2 , prahu, C, FeO, Fe_2O_3 , SiO_2 in organskih radikalov. To je obenem tudi kontrola eventualnih filtrirnih naprav. Sodobne jeklarne si tudi ne moremo zamisliti brez odgovarjajoče kisikarne, kjer odpade na kemijsko problematiko kontrola odstranjevanja CO_2 iz zraka ter analiza kisika na kisik, vlago, dušik in argon. Iz varnostnih razlogov je zelo važna tudi kontrola delovanja acetilenskih filtrov. Problem vode v osnovni črni metalurgiji običajno ni pereč, ker ni posebnih zahtev. Na področje vzdrževanja bi spadala že zgoraj omenjena kontrola ognjestalnih materialov, mas in cementov, kontrola transformatorskih olj, maziv in podoben kemijski servis.

Kemijsko problematiko v proizvodnji grodlja in jekla lahko razčlenimo tudi po zahtevani točnosti, ki jo delimo v štiri stopnje:

1. arbitražna analiza
2. standardna analiza
3. orientacijska analiza
4. kvalitativna in polkvantitativna analiza

Arbitražne analize so obvezno mokre kemijske analize večinoma po klasičnih temeljito in detajlno obdelanih postopkih, ki morajo imeti maksimalna odstopanja v mejah mednarodno predpisanih toleranc. Počasi se v to področje uvrščajo tudi nekatere fizikalno kemijske metode, ki so jih dolgo preizkušali in dognali, da dajo rezultate v predpisanih

tolerancah. Te metode so predvsem s področja potenciometrije, polarografije in spektrofotometrije. Uporabljamo jih za izmenjalne analize, reševanje težjih reklamacij in sporov ter za pripravo normal in standardov za fizikalno kemijske in fizikalne metode.

Standardna kemijska analiza je običajna rutinska analiza, kjer ni važen le natančen rezultat, ampak je treba upoštevati tudi hitrost in ekonomičnost. To so analize, ki si jih običajno predstavljamo pod nazivom kemijska analiza. Po teh postopkih, ki segajo od tipičnih klasičnih postopkov do najmodernejših postopkov, so napravljene vse analize pri spremljanju tehnološkega postopka in atestiranju produktov. Večinoma še danes razlikujejo tu dve stopnji in smatrajo kot standardno analizo le analizo končnega produkta, medtem ko imajo za spremljanje tehnološkega postopka tako imenovane obratne analize, kjer je favorizirana hitrost na račun natančnosti. Danes so metalurške tolerance in zahteve tehnologije že tolikšne, da moramo med tehnološkim procesom analizirati prav z isto natančnostjo kot za končno atestiranje. Prav iz teh razlogov smo tudi izpustili to stopnjo pri naši razčlenitvi. Zaradi učinkovitosti skušamo s to stopnjo natančnosti opraviti tudi kontrolo večine surovin. Jasno je, da ima tudi ta stopnja natančnosti svoje tolerance, ki jih ne smemo prekoračiti.

Orientacijska analiza je hitra kvantitativna analiza, ki nam sicer da kvantitativni rezultat, toda brez vsakih toleranc. Natančnost takih določevanj je zaradi hitrosti, ekonomičnosti in poenostavitve manjša, vendar zadostuje za rešitev številnih problemov, kot so nekatere nečistoče v ferolegurah, legirnih kovinah, dodatki in podobno. Uporabljamo jo tudi na področju energetike in skrbnejšem sortiranju vložka. Te vrste analize so potrebne tudi pri analizi popolnoma neznanih materialov, ki gredo potem v točnejšo kemijsko analizo. Tako orientacijsko analizo je možno napraviti po najrazličnejših postopkih analitične kemije, ki ji v tem primeru lahko prištevamo še stiloskopijo.

Kvalitativna in polkvantitativna analiza sta na najnižji stopnji točnosti, ki zadostuje za hitro identifikacijo in sortiranje starega železa, sortiranje in identifikacijo ferolegur in legirnih kovin, dešifriranje pomešanih blokov, ingotov, materialov in podrobno. Zahtevnejše vrste take analize lahko napravimo na spektrografu, hitre in cenene pa po stiloskopskih metodah.

Kemijska preiskava mora biti gotova v nekem določenem času. Vprašanje hitrosti analiziranja je v osnovni črni metalurgiji še posebno pereče. Poznamo dve vrsti oz. dva povzročitelja časovnega pritiska:

1. Veliko število vzorcev
2. Hitrost tehnološkega postopka

Pri prvem časovnem pritisku ni bistveno važen čas med jemanjem vzorcev in posredovanjem rezultatov, ampak čas, ki odpade na eno preiskavo.

Ta čas mora biti relativno čim manjši, da lahko v racionalnem času zaključimo vse potrebne preiskave. Jasno je, da je porabljeni čas tudi eno od meril za ceno preiskav. V to vrsto spada npr. kontrola surovin. V širšem pomenu lahko tudi te vrste preiskave štejemo v proizvodni proces, ki se praktično začne že ob prispetju surovin. Hitrost razložitve transportnih sredstev, reklamacijski roki, medfazne zaloge in hitrost proizvodnje diktirajo tudi tu okvirni čas za kontrolo. Mnogo hujši je časovni pritisk, ki ga povzroča sam ožji proizvodni proces. Tehnološki postopek zahteva tudi za nekatere preiskave neverjetne hitrosti, ki se še stopnjujejo po uvedbi modernih tehnoloških postopkov s pihanjem kisika. Pretežni del tovrstnih zahtev lahko razdelimo v štiri hitrostne stopnje, ki jih ilustriram z maksimalnimi dovoljenimi časi, računano od jemanja vzorca do posredovanja rezultatov:

1. do tri minute
2. do petnajst minut
3. do ene ure
4. do enega dneva

Na srečo je primerov prve hitrostne stopnje malo. Tipični predstavnik je ogljik pri SM pečeh, kjer metalurg zahteva določitev ogljika celo samo v dveh minutah. Drugi primer, ki limitira k temu hitrostnemu zahtevku, je določevanje ogljika, žvepla, fosforja in mangana pri preprihavanju s kisikom v konvertorjih. Vse kaže, da se bo v tem primeru k tem elementom pridružil še kisik. V drugo hitrostno stopnjo spadajo vse analize taline, žlindre, atmosfere in dimnih plinov v proizvodnji jekla, vključno določevanje kisika, redkeje dušika. Sem lahko štejemo tudi analizo plavžnega plina. Po tretjem hitrostnem zahtevku se moramo v novejši hitri tehnologiji ravnati pri atestiranju končnih produktov, kontroli žlindre, kontroli priprave zaspisa, vključno postopke predredukcije, aglomeracije in podobno. Sem spada tudi določevanje vodika v odlitem jeklu pred njegovim transportom na degazacijo ali H_2 — žarjenje. V četrti hitrostni razred spada vse ostalo — predvsem kontrola rude, ponovna kontrola pripravljene vložka, dodatkov, trenutno uporabljanih goriv itd. Pri tem smo pravzaprav že prišli na področje kontrole surovin, ki smo jih posebej obravnavali. Vse več zahtev se z razvojem seli v večji hitrostni razred in teži h kontinuirni kontroli, ki je pri nekaterih energetskih vprašanjih — npr. kontrola atmosfer — delno že rešena, pri nekaterih, sicer zaželenih področjih, pa verjetno ne bo mogoča in jo bo verjetno namestilo tako imenovano »punktiranje«; to je kontrola v enakomernih časovnih presledkih, ki pa itak pridejo v območje naših hitrostnih razredov.

Dosedanje razčlenitve so se nanašale na zahteve, ki jih postavljajo kemiku v proizvodnji grodlja in jekla, sedaj pa mora še kemik sam razčleniti problematiko vzorca, da bo na osnovi zahtev in teh razčlenitev izbral najboljšo metodo in tehniko de-

la. Prva taka razčlenitev bi bila po naravi preiskovanih materialov. V tem smislu delimo vzorce na:

1. kovine
2. nekovine
3. raztopine
4. pline

Kovine imenujemo tudi konduktorje in jih delimo v dve skupini, ki se s stališča kemika — analitika bistveno razlikujeta: v prvo skupino spadajo kovine, ki nimajo izredno visokega tališča in jih zlahka dobimo v duktilni obliki — npr. jeklo, grodelj, aluminij, nikelj, kobalt; druga vrsta kovin so kovine z visokim tališčem ali zelo nehomogene krhke kovine, ki jih ne moremo dobiti v duktilni obliki — npr. ferolegure, metalni krom, molibden, volfram itd., ki običajno prihajajo v kosih ali v prahu. Poseben primer je staro železo, ki ne glede na nepravilne oblike in neznano metalurško zgodovino spada med duktilne kovine, razen morda navadnih in legiranih drobnih ostružkov. Glavni predstavniki nekovin so rude z vsemi fazami predpriprave, trdna goriva in njihovi pepeli, vse vrste žlinder, nekovinski dodatki, ognjeodporni materiali in podobno. Vse te materiale običajno vzamemo v analitski postopek v obliki prahu. Raztopine so tekoča goriva, hladilne vode in tekoča maziva. Od plinskih vzorcev se srečujemo s plinskimi gorivi, pečnimi atmosferami, dimnimi plini, zrakom, kisikom in onečiščeno atmosfero.

Nazadnje bo kemik v danem vzorcu razčlenil še določevane sestavine po območju koncentracij v štiri skupine:

1. sledovi manjši od 0,1 %
2. nižje sestavine 0,1 do 10 %
3. višje sestavine 10 do 40 %
4. osnova > 40 %

Ta razdelitev ni napravljena z gledišča metalurga, ampak z gledišča analitika in njegovih analitskih metod. Pa še ta razdelitev je zelo groba in kompromisna, ker dejanske meje zavise od vrste materiala, določevanega elementa, spremljajočih sestavin, analitske tehnike in podobno. V črni metalurgiji se za nizke koncentracije škodljivih primesi uporablja izraz »oligoelementi«, ki s svojimi koncentracijami pokrivajo navedeni prvi razred, segajo pa lahko tudi v spodnji del drugega razreda. V istem velikostnem razredu se lahko sučejo tudi namerno dodani legirni in drugi elementi — in tudi uvedba naziva »oligoelementi« tu ne bi dala pravega pojma. Pri kovinah (razen ferolegur) osnove običajno ne določujemo, ampak jo izračunamo iz razlike. Osnove navadno ne določujemo tudi pri enokompletnih plinih. Pri trdih in tekočih gorivih naj bi bila nekaka osnova gorljivi del, ki ga določimo z žaroizgubo, ker pa te ni mogoče določiti z modernimi hitrimi kemijskimi metodami, se zatekamo k direktnemu določevanju komponent, ki naj bi tvorile pepel. Kompletno analizo teh goriv da le elementarna analiza, ki jo pogosto uporab-

ljajo. Pri železni gobi, železnih rudah in v vseh stopnjah njene predelave, pri žlindrah, pri kompleksnih dodatkih in pri ognjeodpornih materialih pa običajno delamo kompletno analizo.

JEMANJE IN PRIPRAVA VZORCEV

Preden preidemo k reševanju kemijske problematike, se moramo še na kratko ustaviti pri jemanju in pripravi vzorcev. To področje je zelo obširno in podrobno obdelano ter postopki uzakonjeni z različnimi tujimi, za številne materiale pa že tudi z našimi domačimi normami. Osnovna črna metalurgija je v tem pogledu še posebej občutljiva, ker je večina njenih surovin zelo nehomogenih, pri spremljanju tehnološkega postopka pa je odmerjeni čas za pripravo zelo kratek. Naglo potekajoči moderni metalurški tehnološki postopki so še bolj zaostri vprašanje časa za pripravo, ki je sestavni del zgoraj nakazanih časovnih zahtev. Moderni fizikalno kemijski in fizikalni postopki za kemijsko kontrolo so razvili svojo specifično metodiko priprave vzorcev, ki je pravzaprav že del samega postopka. Prav te metode in povečane zahteve v smeri točnosti, so poostriale tudi vprašanje homogenosti pripravljenih vzorcev. Rezultati optične emisijske spektroskopije in fluorescence X žarkov v zelo veliki meri zavise od mikro homogenosti vzorcev. Ilustrirajmo to s sledečim primerom: iz 60 T peči vzamemo en kg težak spektroskopski vzorec, ki mora reprezentirati celotno talino; pri vzbujanju optičnega emisijskega spektra sodeluje le nekaj mikro-gramov tega vzorca, ki so s celotno talino v peči v razmerju reda velikosti ena proti bilijon. Komentar je nepotreben. Če hočemo dobiti točne rezultate, mora biti postopek jemanja in priprave vzorca zelo podrobno in strokovno izdelan, jemanje pa brezhibno izvedeno. Podobne so razmere pri fluorescenci X žarkov. Mokre kemijske metode znaten del problema nehomogenosti rešijo z večjo zatehto in raztapljanjem, ki je samo po sebi najboljši način homogenizacije. V skrajnih primerih se poslužimo tega načina homogenizacije tudi pri navedenih metodah. Z raztapljanjem odpravimo tudi razlike v strukturi in kemijski vezavi. Ker pa je raztapljanje vezano večinoma na delo s kislinami, se ga po možnosti izogibamo. V iste namene moderne analitske metode raje uporabljajo taljenje z različnimi talili in mletje tako dobljene taline. Za litje in mehansko obdelavo kovinskih vzorcev, mletje nekovinskih vzorcev, njihovo mešanje s talilom, taljenje, mletje in eventualno sejanje dobljene mešanice pa mora biti laboratorij primerno opremljen, na kar pri nabavi osnovne opreme pogosto pozabljamo. Prav svojevrstne in tudi kritične so zahteve pri jemanju vzorcev za določevanje plinov v jeklu. V te namene so razvili več posebnih tehnik, ki jih bomo omenili pri določevanju plinov v jeklu.

V prejšnjem odstavku smo se pomudili bolj pri pripravi vzorcev za kontrolo tehnološkega procesa.

Pri pripravi vzorcev surovin pa ločimo tri faze: jemanje vzorcev, standardna priprava vzorcev in specialna priprava vzorcev.

Zadnja faza je sicer podobna zgoraj opisanim pripravam, pri tem pa ne smemo pozabiti na ostali dve, lahko bi rekli, klasični fazi priprave. Pri surovinah postopki v tretji fazi niso možni brez skrbno izvedenih prvih dveh faz. Nič ne pomagajo točni analizni postopki, če vzorec ni reprezentativen in brezhibno pripravljen. Zaradi moderne tehnologije povečanja proizvodnje in s tem količine in asortimana surovin ter zahtevka po pogostejši kontroli, se je ta problem neverjetno povečal. Za uspešno in pravočasno rešitev tega problema je potrebno dvoje: močna vzorčevalnica in strokovno usposobljeno moštvo. Žal smo v naši črni metalurgiji še daleč od tega, kar bi res potrebovali.

Zaradi zahtevka po zasledovanju vedno manjših koncentracij škodljivih primesi pa se je zaostрил še en problem, in sicer problem kontaminacije vzorca. Pri jemanju, transportu, odlaganju in mehanski pripravi in embalaranju vzorca lahko pride do kontaminacije s tujimi snovmi, ki vsebujejo občutne količine zasledovanih nečistoč. V vsestransko kontaminiranem območju obrata osnovne črne metalurgije je to povsem možno. Posebno nevarno je drobljenje in mletje zelo trdih vzorcev — npr. ferolegur, struženje ali vrtnanje zelo trdih jekel in podobno. Tega problema ne smemo zanemariti niti sedaj, še akutnejši pa bo s prehodom na določevanje še manjših količin škodljivih primesi.

RESEVANJE KEMIJSKE PROBLEMATIKE

Prvotno je kemik, takrat še dosti manj razvejeno problematiko, reševal s klasičnimi mokrimi kemijskimi metodami, to je z gravimetrijo in volumetrijo. V energetiki se je zadovoljil z občasno kontrolo trdnih in plinastih goriv ter kontrolo dimnih plinov po konvencionalnih ustaljenih metodah. Temeljito izdelane in preizkušene klasične metode so mu dobro služile in mu še služijo na področju kontrole surovin, atestiranja produktov in kemije v energetiki in vzdrževanju. Ko je število vzorcev in zahtevanih kontrol na tem področju naraščalo, so si deloma pomagali s tem, da so zahtevali surovine s potrebnimi kemijskimi podatki in se na te podatke zanašali ter tako obvladali položaj z danimi kapacitetami. Počasnost klasičnih metod se je najprej pokazala v tehnološkem procesu, kjer je kemijski program naraščal obenem s številom zahtevanih analiz. V ta namen so za spremljanje tehnološkega procesa izdelali tako imenovane hitre metode, ki so slonele na odpravi dolgotrajnih ločb, skrajšanju analitskih postopkov in izpopolnitvi analitske tehnike. Izdelane so bile za vsak element posebej. Tako je bilo mogoče v drugi hitrostni razred spraviti sežigne metode za določevanje ogljika in žvepla, določevanje mangana po Smithu in določevanje FeO v žlindrah. Volumetrično določevanje fosforja, kroma, vanadija in niklja

ter preprosto kolorimetrično oceno molibdena je bilo možno napraviti v času od 30 do 60 minut, to je v tretji hitrostni skupini. Naraščajoči hitrosti tehnološkega postopka pa ni zadostovalo niti to, kajti rezultati so kljub temu prihajali »Postfestum«, ko že ni bilo več možno odločilno vplivati na tehnološki proces in racionalno voditi šaržo.

Nadaljnji korak v razvoju je bila uvedba fizikalnokemijskih metod na elektrokemijski in optični osnovi. Te so znatno doprinesle k hitrosti, pogosto pa tudi k točnosti in občutljivosti kemijske analize in kemične preiskave sploh. Potenciometrična titracija se da uporabiti praktično za velik del volumetričnih določitev, udomačila pa se je najbolj za določevanje kroma, vanadija, mangana, niklja, včasih tudi železa, FeO, S, H₂O, H₂ itd.; v kovinskem aluminiju določamo potenciometrično lahko tudi Cu, Zn in Sn. Potenciometrična titracija je povečala tudi občutljivost volumetričnih metod in uspe določiti nekatere oligoelemente, kot As, Sb, Cr, in V v grodlju in jeklu, žlindrah in železnih rudah.

Tipični primer uporabe elektrolize na trdno Pt katodo je klasično elektro-gravimetrijsko določevanje Cu v grodlju, jeklu, železnih rudah, ferovolframu, niklju in drugod, ki daje kljub nizkim koncentracijam bakra zadovoljive rezultate in je sorazmerno enostavna. Najpogosteje se tovrstna elektroliza uporablja še v kontroli kovinskih dodatkov npr. določevanje Pb v aluminiju, niklju, surovem železu in jeklu, Co v metalnem kobaltu in niklja v metalnem niklju, jeklu in aluminiju. Za ločbe pri specialnih analizah zelo pogosto uporabljajo elektrolizo na živosrebrno katodo, npr. določevanje aluminija, vanadija, titana, cirkona, bora, kalcija, magnezija in podobno.

Uporaba polarografije v proizvodnji grodlja in jekla je novejšega datuma, vendar ima za nekatere elemente bistvene prednosti — kot selektivnost in občutljivost. Elegantne so polarografske določitve malih količin svinca, bakra in cinka v rudah, grodlju in jeklu, svinca in cinka v metalnem aluminiju, zmernih količin niklja v jeklu in podobno. Druge elektrokemične metode kot konduktometrija, amperometrija in voltometrija se v črni metalurgiji malo uporabljajo, razen kulometrične titracije, ki je kot bomo videli, našla vidno mesto pri določevanju ogljika, žvepla in kisika.

Največji napredek pri nadaljnjem razvoju reševanja kemijske problematike v osnovni črni metalurgiji je bila brez dvoma uvedba fotometričnih oziroma spektrofotometričnih metod, ki so relativno hitre, občutljive, zadovoljivo natančne in pokrivajo večji del elementov v grodlju in jeklu, znaten del nižjih sestavin in nečistoč v aluminiju, ferolegurah, čistih metalih, rudah, žlindrah itd. Aparativna tehnika na tem področju razpolaga danes z dovršenimi aparati, ki lahko merijo absorpcijo v ultravijoličnem, vidnem in infrardečem delu spektra zelo hitro in natančno. Možnosti spektrofotometrije je močno povečala tudi uvedba spe-

cialnih in specifičnih organskih reagentov. Zaradi specifičnosti teh reagentov, tehnike maskiranja motečih elementov in različnih metod kompenzacije motenj, je poenostavila predhodno pripravo barvne raztopine in s tem neverjetno povečala hitrost določevanja. S tem so se kemijske možnosti močno približale zahtevam pri spremljanju tehnološkega procesa, zahtevam po spremljanju oligoelementov ter pogostejši in popolnejši kontroli surovin. Uvedba teh metod pa je imela tudi občuten ekonomski pomen, tako v proizvodnji zaradi hitrejšega in bolj vsestranskega spremljanja tehnološkega procesa kakor tudi pri stroških kemijske kontrole, ker so spektrofotometrični postopki dva do trikrat cenejši od klasičnih.

Slaba stran fotometrije leži v razredčevalnem faktorju, kajti pri visokih koncentracijah in zlasti pri zelo občutljivih barvnih reakcijah, moramo raztopino zelo razredčiti. S tem se veča tudi napaka, ki se v spektrofotometriji giblje povprečno med 1 in 2 %. Pri višjih koncentracijah moramo torej zelo skrbno paziti na pogoje dela; posebno na zelo točno razredčevanje. S skrbnim delom lahko z zadovoljivo natančnostjo določimo tudi 20 % nekega elementa, kar bi smatrali za povprečno zgornjo mejo spektrofotometričnih metod. Tabela 2 prikazuje uporabnost spektrofotometričnih metod v osnovni črni metalurgiji.

Delno uporabo v proizvodnji grodlja in jekla ima tudi plamenska fotometrija. To je po svojem principu optična emisijska spektroskopija, ki vzbuja svoje spektre z različnimi plameni in meri jakost spektralnih črt, izoliranih s filtri ali monohromatorji. Plamenski fotometri so ali posebne aparature ali pa plamenski dodatki na običajnih spektrofotometrih. Z njimi je mogoče določiti tudi zelo majhne količine alkalij in zemeljskih alkalij v surovem železu, jeklu, aluminiju, železnih rudah in nekaterih dodatkih. Možno je določiti tudi mangan, krom, železo in baker. Plamenska fotometrija bi bila zelo hitra in elegantna metoda za analizo žlinder, če ne bi bila potrebna predhodna ločba silicija, aluminija in fosforja.

Poleg navedenih fizikalnokemijskih metod moramo omeniti tudi ogromen napredek, ki ga je v reševanje obravnavane kemijske problematike vnesel tudi razvoj gravimetrije in volumetrije. Sem štejemo večjo uporabo organskih reagentov za obarjanje, titriranje in ločenje posameznih elementov in skupin elementov — kot npr. oksin, alfa-nitrozo-betanaftol, dimetilglioksim, kupferon, tanin itd. V volumetriji je neslutene možnosti vnesla kompleksometrija z EDTA reagentom; izdelani so postopki za titracijo aluminija, kalcija, kobalta, bakra, magnezija in niklja v jeklu, aluminija, kalcija in magnezija v žlindrah ter arzena, kalcija, železa in svinca v rudah. V večino mokrih postopkov so vnesle ogromne nove možnosti ločbe z ekstrakcijami in ionskimi izmenjevalci.

Kemija v energetiki in vzdrževanju je ostala pravzaprav še najbolj konzervativna. Razlog za to

leži v empirijskih standardih, na katere so se vsi navadili in bodo tudi v bodoče igrali dovolj veliko vlogo. Na tem področju poleg tega običajno ni tako kratkih časov, ki bi silili kemika k mrzličnemu iskanju drugih poti. Plinske analize se še danes skoraj povsod rešujejo s klasičnim Orsatovim aparatom, žvepla z razklopom po »Eschki« ali kvečjemu po sežigni metodi, trdota vode z znanimi titracijami itd. To področje je precej nevhvaležno za neko res bistveno avtomatizacijo. Izboljšujejo in izpopolnjujejo se le aparati in naprave, princip pa v glavnem ostaja isti. Spomnimo se le na določanje gostote, viskoznosti, gorišč, plamtišč, kaloričnih vrednosti in podobno.

Zgoraj opisane metode in pripadajoča oprema bo v dobrem laboratoriju vedno obdržala svojo vrednost in sledila razvoju. Oboje lahko smatramo za osnovno jedro kemijskega laboratorija v proizvodnji grodlja in jekla. Kljub temu pa razvoj v tej smeri ne more slediti ekstremnim zahtevam sodobne metalurgije. Če pogledamo po svetu, ugotovimo naslednje stanje:

poostrene zahteve za kvaliteto surovin, širjenje tehnologije prepričavanja s kisikom v konvertorjih, povečana uporaba kisika v SM pečeh, širjenje bazične kisikove peči, vakuumsko degazacijo in kontinuirno litje.

Ta razvoj, ki vodi h kvalitetnejšemu, čistejšemu in cenejšemu jeklu, je in bo prodril tudi k nam in bo postavil kemika v osnovni črni metalurgiji pred ekstremne zahteve, ki jih bo lahko rešil le z modernimi metodami optične emisijske spektroskopije, fluorescence X žarkov, plinske kromatografije in nekaterih drugih obetajočih področjih, ki si jih bomo v nadaljnjem posebej ogledali.

OPTIČNA EMISIJSKA SPEKTROKOPIJA

Osnove

Če elektronu na zunanjih elektronskih oblah termično ali s trki hitrih delcev dovedemo zadostno energijo, se bo dvignil na enega od višjih kvantnih tirov in bo na povratku na nek nižji kvantni tir ali celo stacionarni tir oddal energijo po že znani zakonitosti $E = h \times \nu$; pri tem je E razlika v energiji, h Planckova konstanta in ν frekvenca svetlobe, ki jo atom pri tem emitira. Najčeste za karakteriziranje svetlobe ne uporabljamo frekvence ν , ampak valovno dolžino λ , ki je s frekvenco vezana po sledeči zakonitosti $\lambda = c/\nu$, pri čemer je c hitrost svetlobe. Optični del elektromagnetnega spektra, ki ga praktično uporablja emisijska spektroskopija, sega od 1600 do 8000 Å; del od 1600 do 2000 Å imenujemo vakuumski ultravijolični del, od 2000 do 4000 Å ultravijolični del, od 4000 do 8000 Å vidni del, više pa je že začetek infrardečega dela spektra. Ker ima vsak element svojo karakteristič-

no zgradbo, ima tudi karakteristične energetske prehode, torej vrsto sevanj z le njemu lastnimi valovnimi dolžinami. Po razklonu celotne emitirane svetlobe v spektralnem aparatu da vsak element svoj spekter s točno določenimi valovnimi dolžinami spektralnih črt. Če ugotovimo valovno dolžino ene ali več črt v takem spektru, s tem identificiramo dani element. Na tem sloni kvalitativna spektralna analiza. Jakost določene spektralne črte pa pri danih eksperimentalnih pogojih zavisi od števila vzbujenih atomov ali ionov, torej od koncentracije obravnavanega elementa. Med jakostjo spektralne črte in koncentracijo elementa v snovi, ki jo vzbujamo, je torej neka zakonita odvisnost. Če pri enakih ostalih pogojih izmerimo jakost spektralne črte, lahko torej sklepamo na koncentracijo preiskovanega elementa. Na tem sloni kvantitativna spektralna analiza. Ker je nemogoče vzdrževati stalne pogoje, jakosti ne merimo absolutno, ampak relativno z ozirom na jakost črte nekega drugega elementa, ki se v zadostni in znani količini nahaja ali pa je dodan preiskovani snovi ter se imenuje interni standard. Od tega odstopajo le nekatere manj točne metode emisijske spektralne analize.

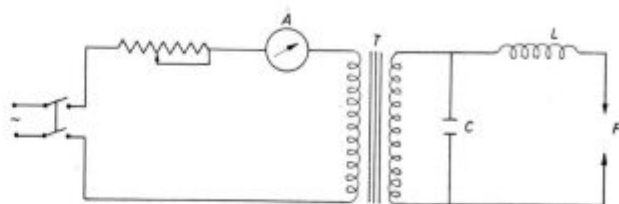
Praktično izgleda stvar takole: preiskovano snov uparimo med dvema elektrodama z odgovarjajočo razelektivitvijo in istočano vzbudimo atome oziroma ione, da emitirajo svetlobo; to svetlobo razklonimo v spektralnem aparatu v spekter z odgovarjajočimi spektralnimi črtami, ki so monohromatska slika vhodne reže spektralnega aparata; spektralne črte registriramo s primernim detektorjem, ki omogoča določitev njihove valovne dolžine in jakosti. Aparatura za optično emisijsko spektroskopijo ima torej tri glavne sestavne dele: izvor za vzbujanje spektrov, spektralni aparat za razklon emitirane svetlobe in detektor za registracijo spektralnih črt in določitev njihove jakosti. Prvi in drugi del sta na vseh področjih optične emisijske spektroskopije principialno ista, z ozirom na detektor pa ločimo tri glavne veje: spektrografijo, stiloskopijo in direktno spektroskopijo. Prva ima kot detektor fotografsko ploščo, druga oko, tretja pa fotoelektrične detektorje.

Spektrografija

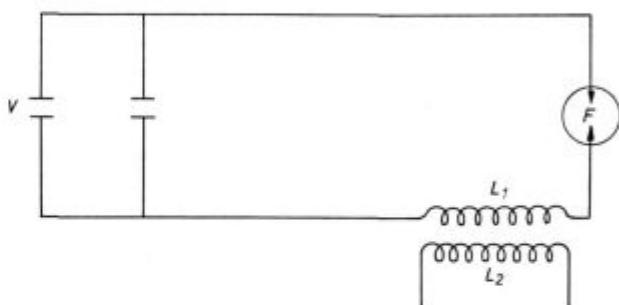
Za vzbujanje spektrov uporabljamo v spektrografiji tri glavne tipe izvorov: lok, istosmerni ali izmenični, visokonapetostno iskro in nizkonapetostno iskro, ki jih po vrsti shematsko prikazuje slika 1a, b, c. Lok nastane med dvema ogljenima ali kovinskima elektrodama E, ki ju priključimo na pola električnega vira EV. Označimo ga kot razelektrenje, ki poteka pri velikih jakostih toka in majhni potencialni razliki med elektrodama. Lok ima kot večina razelektrenj v plinih negativno ali padajočo karakteristiko in mora zato imeti v shemi zaporedno vključen upor R. Istosmerni lok je relativno nestabilen, toda daje veliko občutljivost ter ga zato uporabljamo za nizke koncentracije.



Slika 1 a
Shema ločnega izvora



Slika 1 b
Shema izvora visokonapetostne iskre



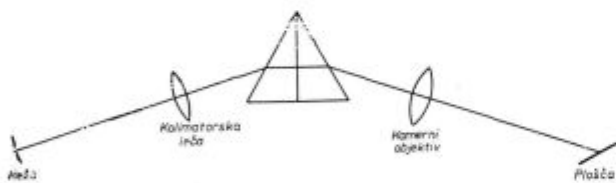
Slika 1 c
Shema izvora nizkonapetostne iskre

Če je električni izvor izmeničen, dobimo izmenični lok, ki je manj občutljiv, toda tudi manj greje elektrode. Ker izmenični lok med kovinskimi elektrodama ne gori sam, moramo shemi dodati iniciator za vzdrževanje gorenja.

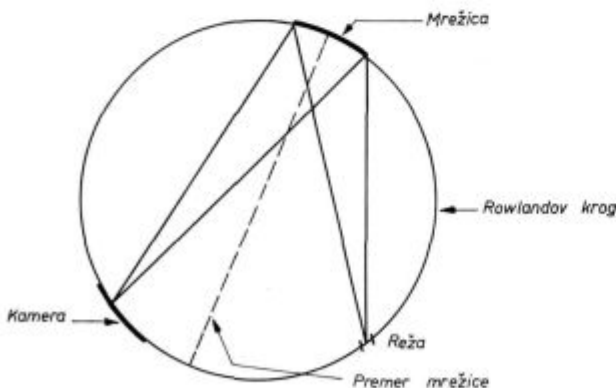
Visokonapetostna iskra je bolj stabilen izvor za vzbujanje spektrov in zato uporabnejši pri višjih koncentracijah: elektrode se ne grejejo in odgorevanje probe je minimalno. Transformator T daje napetost 15.000 do 40.000 V in polni kondenzator C. V trenutku, ko doseže napetost kondenzatorja probojno napetost V_f , nastane proboj med preiskovanima elektrodama F. Pogoje vzbujanja lahko spreminjamo v širokih mejah s spremembo napetosti na transformatorju, kapaciteto kondenzatorja in dušenjem nihanja z dušilko L. Iskrni generatorji v praktični uporabi stabilizirajo V_f , ki jo je drugače težko kontrolirati. Pri nizkonapetostni iskri uporabljamo napetost 220 V in kapaciteto 400 do 2000 mikrofardov. Samoindukcija L 1 služi le za zvezo z vžigalno iskro, ki vzdržuje proboj. Razelektrenje, ki sledi proboju, poteka pri visoki jakosti toka, ki doseže več sto A. Pri nizkovoltni iskri se dogaja isto kot v nihajnem delu razelek-

trenja običajne kondenzirane iskre, s to razliko, da pri običajni iskri poteka razelektrenje pri majhni kapaciteti in visoki napetosti, pri nizkovoltnih pa obratno. Nizkovoltna iskra je zelo stabilen izvor, ki da zelo lepo občutljivost tudi pri teže vzbujajočih se elementih.

V vzbujevalni coni emitirano svetlobo usmerimo s posebnim optičnim sistemom za osvetljevanje reže spektralnega aparata v spektrograf. Spektrograf ima tri bistvene dele: vhodno režo s sistemom za njeno osvetljevanje, disperzijski element in kamero s fotografsko ploščo ali filmom. Z ozirom na disperzijski element ločimo dve vrsti spektralnih aparatov: prizemske aparate in mrežne aparate, ki jih prikazuje slika 2 a oz. b. Pri prizemskem spektrografu pada svetloba od reže na kolimatorsko lečo, ki jo usmeri paralelno optični osi in pošlje na prizmo; dispergirane žarke preslikava kamerna leča na fotografsko ploščo. Pri mrežnem spektrografu pada svetloba skozi vhodno režo na konkavno disperzijsko mrežico, ki služi kot disperzijski element in kamerno zrcalo, ki preslikava nastali spekter v kamero. Vsi trije osnovni elementi ležijo na enem krogu, tako imenovanem Rowlandovem krogu. Poznamo tudi mrežne aparate z ravno mrežico, ki morajo jasno imeti poleg podanih elementov tudi preslikovno zrcalo. Glavne karakteristike spektrografa so: disperzija, ločljivost in svetlobna moč. Kotna disperzija, to je kotna razdalja med dvema žarkoma dveh bližnjih valovnih dolžin, deljena z razliko dveh valovnih dolžin, je odvisna od preslikovne optike, to je goriščne razdalje kamerni leče ali zrcala ter vrste in kvalitete disperzijskega elementa. Pri difrakcijskih mrežicah zavisi disperzija od števila črt na



Slika 2 a
Princip prizemskega spektrografa



Slika 2 b
Princip mrežnega spektrografa

enoto dolžine difrakcijske mrežice in je praktično neodvisna od valovne dolžine. Pri prizemskih aparatih pa zavisi od materiala prizme, ki je običajno kremen, in lomečega kota prizme. Pri prizemskih aparatih je disperzija odvisna od valovne dolžine; pri večjih valovnih dolžinah je manjša, proti nižjim valovnim dolžinam pa naglo narašča. Ločljivost je zmožnost razdelitve dveh spektralnih črt z valovnimi dolžinami, ki so si zelo blizu. Ločljivost zavisi poleg disperzije tudi od kvalitete optičnega sistema in detektorja. Svetlobna moč spektralnega aparata zavisi od razmerja med premerom in goriščno razdaljo preslikovnega elementa in kvalitete optičnega sistema; pravzaprav predstavlja večji ali manjši izkoristek razpoložljive emitirane svetlobe. V svetlobni moči danes ni razlike med eno in drugo vrsto spektrografov, disperzija in ločljivost pa sta za majhne valovne dolžine boljši pri prizemskih aparatih, za daljše valovne dolžine pa pri mrežnih aparatih. Zaradi gostih spektrov železa in jekla se v črni metalurgiji uporabljajo aparati z veliko disperzijo, najmanj 5 Å/mm. Spektrografi imajo običajno kremenčevo optiko in jih uporabljamo v območju 2200 do 5500 Å. Poznamo večje število najrazličnejših konstrukcij prizemskih in mrežnih spektrografov, ki ob dobrih karakteristikah omogočajo ekonomsko izrabo prostora in optičnega materiala.

Detektor je v spektrografiji fotografska plošča ali film, ki ima svojo absolutno občutljivost, spektralno občutljivost, to je odvisnost občutljivosti od valovne dolžine, ločljivost in odvisnost počrtnitve od jakosti vpadne svetlobe. Vse to v glavnem zavisi od karakteristike emulzije. Običajne spektrografske plošče niso uporabne pod 2200 Å. Ločljivost zavisi predvsem od debeline in zrnivosti emulzije. Odvisnost počrtnitve fotografske plošče, ki je logaritem razmerja propustnosti na nepočrtnjenem in počrtnjenem delu plošče, od logaritma jakosti svetlobe, nam daje počrtnitveno krivuljo, katere ravni del oklepa z osjo $\log J$ kot γ tako imenovani kontrast plošče. Kontrast zavisi od karakteristik emulzije, od fotografskega procesa in valovne dolžine registrirane svetlobe. Ako pri dani spektralni črti izmerimo s pomočjo mikrofotometra propustnost na nepočrtnjenem in počrtnjenem delu plošče, lahko izračunamo počrtnitev, iz te pa s pomočjo počrtnitvene krivulje dobimo jakost uporabljene spektralne črte, ki je merilo za koncentracijo določevanega elementa v preiskovanem vzorcu. Rekli smo že, da pri umeritvenih krivuljah ne nanašamo absolutne jakosti analize spektralne črte ampak njeno razmerje z jakostjo primerne črte internega standarda. S tem kompenziramo neenakomernost pri vzbujanju spektrov in fotografskem procesu. Žal pa ne moremo v zadostni meri odpraviti vpliva sestave preiskovanih vzorcev. Na jakost emitirane svetlobe na žalost bistveno vplivajo tudi osnova vzorca in spremljajoče, tako imenovane tretje komponente. Za zmanjšanje in kompenzacijo teh vplivov in vplivov neprekinjenega spektra ozadja obstajajo številne bolj ali manj uspešne metode.

Vpliv na samo emisijo so tako imenovane intermedialne motnje, vpliv na počrtnitev pa pozicijske motnje. Pozicijske motnje nastopajo zaradi bližnjih spektralnih črt, ki so za dano ločljivost preblizu ali pa so premočne.

Pri mrežnih spektrografih se lahko takim motnjam ob delni izgubi svetlobnih moči izognemo s prehodom v višje rede spektrov, v katerih je disperzija večja. Pozicijske motnje moramo upoštevati tudi pri kvalitativni analizi, kjer neznanim spektralnim črtam določimo valovno dolžino s pomočjo merjenja oddaljenosti od znanih spektralnih črt in primerne interpolacije; na isti način lahko tudi obratno izračunamo oddaljenost, na kateri bi se morala nahajati spektralna črta iskanega elementa. Spektrografija je izredno prikladna in specifična metoda za kvalitativno analizo, ki nam obenem daje tudi trajen dokument v obliki posnetka spektra.

Tehnika dela v spektrografiji zavisi od narave preiskovanega vzorca. Pri kovinah uporabljamo elektrodno in tako imenovano »point to plane« tehniko. Pri elektrodni tehniki je ena elektroda primerno oblikovana okrogla paličica \varnothing 4 do 8 mm iz preiskovane snovi, druga tako imenovana protielektroda, pa je iz čistega grafitu, oglja ali kake druge primerne čiste kovine. Včasih sta tudi obe elektrodi iz preiskovane snovi. Pri »point to plane« tehniki je preiskovana snov najčešče različno visok valj \varnothing 25 do 50 mm z obdelano ploskvijo obrnjen proti protielektrodi, ošiljeni pod kotom 60° . Za hitro delo — predvsem v črni metalurgiji — se redno uporablja »point to plane« tehnika, medtem ko srečamo elektrodno tehniko pogosteje pri analizi barvnih kovin.

Za snovi, ki jih lahko dobimo v obliki prahu, to so predvsem nekovine, je objavljenih cela vrsta najrazličnejših metod, od katerih pa v serijski industrijski tehniki srečamo v glavnem le dve: briketno tehniko in tehniko traku. Pri prvi tehniki vprašeno snov pomešamo s konduktorjem v prahu — npr. grafitom, aluminijem, bakrom i. p. različnimi spektrografskimi dodatki in internim standardom ter dobro pomešano zmes stisnemo v briket. Za stiskanje uporabljamo hidravlične stiskalnice 20 do 60 ton, ki omogočajo kontrolo maksimalnega pritiska, hitrosti stiskanja in časa zadrževanja na najvišjem pritisku. Tako dobljeni briket analiziramo po »point to plane« tehniki.

Pri tehniki traku nanašamo vprašeno snov pomešano s spektrografskimi dodatki in internim standardom na potujoči trak, ki vnaša snov med dve grafitni elektrodi. Nanašanje na lepljivi trak je izvedeno z električnim vibratorjem. Tehnika traku je hitrejša, reproduciblejša in cenejša, zahteva pa poseben dodatek k spektrografu in zapraši laboratorij. Briketna tehnika pa zahteva stiskalnico, je dražja zaradi veziva za stiskanje, traja dlje zaradi operacije stiskanja, daje pa za nekatere elemente večjo občutljivost.

Le redke nekovine moremo analizirati z direktnim vpraševanjem, najšešče je treba vprašeno snov

taliti s primernim talilom, ki vsebuje že vse dodatke, in zmlati tako dobljeno talino. Taljenje običajno izvedemo v majhnih grafitnih lončkih in talino zaradi hitre ohladitve vlijemo na masivno aluminijasto, bakreno ali jekleno ploščo. Postopek taljenja traja okrog 5 minut. Za mešanje, homogeniziranje in mletje uporabljamo vibracijske mline. V hujših primerih se zatekamo k tehniki homogenizacije z ionskimi izmenjevalci, ki nam omogoča tudi ločbe in obogatenje ali pa k čisti raztopinski metodi. Za analizo raztopin je v industrijskih pogojih najprimernejša metoda rotirajočega kolesca. Protielektroda je običajna, spodnja elektroda pa je majhno kolesce iz grafitu ali primerne kovine, ki je s spodnjim delom pomočeno v preiskovano raztopino v posebnem čolničku. Električni motorček pod kontroliranimi pogoji vrti kolesce in tako vnaša raztopino v vzbujevalni prostor. Pogosto uporabljajo tudi porozno kupo, to je votla gornja grafitna elektroda s tankim dnom, skozi katero pronica preiskovana raztopina v analizni presledek med to elektrodo in spodnjo protielektrodo iz grafitu. Za analizo plinov obstajajo posebne tehnike, ki jih bomo obravnavali pri določevanju plinov v jeklu.

Spektrografija je nepreosljiva metoda kvalitativne analize, pri kvantitativni analizi pa imamo nekatere omejitve. Točnost dobro pripravljenih in brezhibno izvedenih kvantitativnih spektrografskih analiz se giblje med 2 in 3 % od dobljene vrednosti, kar omejuje njeno uporabnost pri koncentracijah, večjih od 10 %. Nakazana točnost pa se proti manjšim koncentracijam ne slabša, ampak ostane ista, kar omogoča zelo natančno določevanje majhnih in zelo majhnih koncentracij. Meje spektrografskega zaznavanja leže med 10^{-5} do 10^{-6} %, zelo natančna rutinska določevanja pa so možna že v mejah od 10^{-3} do 10^{-5} %. Spektrografija je tudi tipična mikrometoda, ki se zadovoljuje z izredno majhnimi količinami preiskovanega vzorca. V svoji časovni karakteristiki je spektrografija srednje hitra metoda. Postopek pri dobro pripravljeni hitri spektrografski analizi traja povprečno 30 minut zaradi fotografsega procesa, dešifriranje plošče in izračunavanje rezultata. Izplača se le pri serijah, kjer na eno ploščo posnamemo celo vrsto istih ali sličnih vzorcev, ker je pri tem čas, ki odpade na en vzorec, relativno zelo majhen. Pri tem ne smemo pozabiti, da določujemo istočasno večje število elementov brez kakršnihkoli ločb. Spektrografska analiza je 3 do 5-krat cenejša od klasičnih kemijskih metod.

Po njenih osnovnih karakteristikah je spektrografija le delno uporabna v osnovni črni metalurgiji. V spektralnem območju, ki ga pokriva, ni primernih črt za določevanje ogljika in žvepla. Zaradi relativne počasnosti lahko zadovolji le zahteve tretjega in četrtega hitrostnega reda in torej ne more spremljati hitrih metalurških postopkov. Njena natančnost je v tretji stopnji koncentracijskih območij že premajhna in jo torej ne moremo uporabiti za analizo višjih komponent in matriksa.

V poštev pride torej le pri kontroli surovin in deloma pri atestiranju produktov, za določevanje njihovih sestavin in predvsem sledov. Njeno tipično področje je mikroanaliza, ki pride v poštev pri analizi izolatov metalnih vključkov, analiz sestave trdnih onečiščenj atmosfere, analizi pepelov in sledov kovin v tekočih gorivih in mazivih. Priporočili bi jo za določevanje oligoelementov in drugih nečistoč v grodlju, jeklu, ferolegurah, čistih metalih, aluminiju, železnih rudah in nekaterih nečistoč v metalurških dodatkih.

Cena kompletne spektrografske opreme vključno z opremo za pripravo vzorcev, izvore, spektrograf, projektor, komparator, naprave za fotografski proces, naprave za izračunavanje rezultatov, se giblje danes med 20 in 30 tisoč dolarjev.

Stiloskopija

Stiloskopija je spektroskopska analiza, ki sloni na vizualnem ocenjevanju ali določevanju relativnih jakosti spektralnih črt. Njene metode so v osnovi podobne spektrografskim metodam, le da so prirejene za omenjene fiziološke sposobnosti očesa, ki služi tu kot detektor. Če relativne jakosti spektralnih črt le približno ocenjujemo, govorimo običajno o stiloskopiji, če pa jih merimo z dokajšnjo natančnostjo, uporabljamo izraz stilometrija. Temu primerno se tudi imenujejo aparati, stiloskopi in stilometri. Prave ostre meje med stiloskopijo in stilometrijo ni.

Osnove, vzbujanje in spektralni aparat so v principu isti kot pri spektrografiji. Kot stiloskop lahko služi poljubni spektroskop z zadostno disperzijo in ločljivostjo v vidnem delu spektra. Za uporabo v črni metalurgiji mora biti ta disperzija vsaj 5 Å/mm pri 5000 Å. Stiloskopi so prizemski aparati, imajo stekleno optiko in so grajeni po avtokolimacijskem sistemu. Spekter opazujemo z okularjem, opremljenim z okularno značko, ki nam s skalo valovnih dolžin omogoča najti potrebne valovne dolžine oz. spektralne črte. Stiloskopi so opremljeni za »point to plane« tehniko in za elektrodno tehniko. Pogosto imajo tudi primerjalni spekter, ki ga dobivamo z vzbujanjem znanih snovi na primerjalni mizici za vzbujanje. Stilometri in celo nekateri stiloskopi imajo vgrajen tudi fotometer, ki omogoča vizualno fotometriiranje jakosti spektralnih črt. Fotometri so polarizacijski ali pa na sivi klin. S stilometrom in takim stiloskopom je možna kvantitativna analiza, medtem ko stiloskop omogoča samo polkvantitativno analizo. Ločimo prenosne in stabilne stiloskope. Prenosni stiloskopi omogočajo delo na terenu, analizo težkih kovov brez jemanja vzorca in poškodbe in brez transportiranja v laboratorij; s prenosnimi stiloskopi ali posebno tehniko elektrokontaktnega prenosa je možna orientacijska analiza strojnih delov med delovanjem ali celo konstrukcij pod tekočinami. Stabilni stiloskopi so kvalitetnejši in grajeni bolj kompaktno; omogočajo udobnejše in natančnejše delo. Stilometri so praviloma stabilni in jih upo-

rabljamo v primerih, ko je stiloskopska metoda premalo natančna.

Kvalitativna analiza s stiloskopi in stilometri sloni na vizualnem opazovanju črt in določanju njihove valovne dolžine s pomočjo okularne značke in skale valovnih dolžin oz. obratno — ugotavljanje, če se na vnaprej določenem mestu spektra pojavi spektralna črta iskanega elementa. Polkvantitativna analiza je možna s stiloskopi in stilometri. Sloni na vizualnem ocenjevanju jakosti analize spektralne črte s pomočjo primerjave z jakostjo bližnjih spektralnih črt osnove ali dodanega elementa, takoimenovanih grup homolognih črt. Točnost takega ocenjevanja se giblje med ± 10 do ± 30 % od dejanske vrednosti. Stiloskopi s fotometrijskim nastavkom in stilometri pa omogočajo točnejše določanje relativne jakosti spektralnih črt najčeste s primerjavo z delom zveznega spektra ali s primerno homologno črto. Primerjalni zvezni spekter daje znano in kontrolirano svetilo, iz njega pa s pomočjo zaslonke izrežemo tako imenovano »lažno« primerjalno črto. Ta metoda je slabša, ker ne upošteva metode internega standarda. Pri pravih stilometrih dobivamo iz istega izvora s pomočjo posebne optike dva spektra, ki ju lahko pomikamo nezavisno ter tako približamo primerjalne spektralne črte in jim določimo relativno jakost s pomočjo izenačevanja s sivim filtrom ali polarizatorjem. Točnost stilometrijskih metod se giblje v območju od ± 5 do ± 10 % od določevane vrednosti.

Prednost stiloskopskih metod leži predvsem v enostavnosti, nizki ceni in hitrosti. Delo s stiloskopom je sorazmerno enostavno in se da hitro priučiti tudi ljudi z nižjo strokovno kvalifikacijo. Dvomesečno stalno delo brez dvoma že usposobi človeka za reševanje tekočih serijskih kontrol. Stilometer s potrebno opremo ne stane več kot dober spektralni fotometer — to je od 2 do 3 tisoč dolarjev. Pri dobro uvežbanem spektroskopskemu in skrbno izdelani metodiki traja stiloskopska analiza enega vzorca na dva do tri elemente nekaj minut, stilometrijska pa 10 do 15 minut. Povprečna spodnja meja za stiloskopske analize je 0,1 %, navzgor pa jo, seveda z zmanjševanjem točnosti, uporabljajo vse do 40 %.

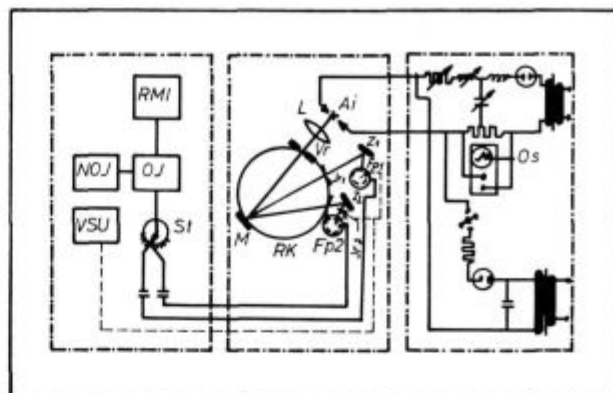
Smatramo, da je v osnovni črni metalurgiji stiloskopija nepogrešljiva pri sortiranju starega železa in pripravi vložka, pri kontroli čistosti aluminija, niklja, kobalta, pri identifikaciji ferolegur in pomešanih produktov ter pri orientacijskih analizah pred uporabo točnejših metod kemijske analize. S stilometrijo lahko od druge koncentracijske stopnje navzgor spremljamo celo vrsto nečistoč v ferolegurah in nekaterih dodatkih. Ob pomanjkanju ali izpadu točnejših hitrih metod kontrole lahko s stilometrom, vsaj za nekatere legirne elemente, spremljamo sestav taline in bazičnost žlindre, poudariti pa moramo, da je stiloskopija uporabna tudi izven ožjega področja, to je v predelovalnih obratih črne metalurgije.

Direktna spektroskopija

Direktna spektroskopija je dobila svoje ime zaradi direktnega merjenja jakosti oz. razmerja jakosti spektralnih črt. Postopek v direktni spektroskopiji je približno podoben stiloskopiji, toda za razliko od nje ne meri jakosti spektralnih črt z očesom, ampak s pomočjo občutljivih in preciznih fotoelektričnih detektorjev in odgovarjajočega merilnega instrumenta. Zaradi tega se za direktno spektroskopijo pogosto uporablja tudi izraz fotoelektrična spektroskopija. Osnove, vzbujanje in dobivanje spektra je enako kot v spektrografiji. Spektralni aparat, ki tu služi kot monohromator, je pretežno difrakcijski aparat z veliko disperzijo. Zaželene spektralne črte izoliramo iz dobljenega spektra s pomočjo izhodnih rež, ki propuščajo le določene spektralne črte. Nezanimivi del spektra pa je zatemnjen z zaslonko. Število izhodnih rež je lahko zelo veliko in je omejeno le z dolžino dobljenega spektra in mehansko razsežnostjo izhodnih rež. Žarek monohromatske svetlobe, ki pride skozi izhodno režo, običajno usmerimo z lečo ali zrcalom na fotodetektor; kot svetlobni detektor se v moderni spektroskopiji uporablja skoraj izključno fotopomnoževalka. Dobljene fototoke pojačamo in merimo s primernim instrumentom, ki je običajno zvezan z več ali manj komplicirano elektroniko. V črni metalurgiji je zaradi kompliciranosti spektrov obvezen monohromator z veliko disperzijo, zaradi potrebne hitrosti pa metoda vzporedne integracije. Princip metode je v tem, da imamo na monohromatorju posebno fiksno izhodno režo za vsako analizno črto in vsako črto internega standarda ter merimo njihovo relativno jakost paralelno, to je istočasno iz istega vzbujanja.

Elektronika za samo usmerjanje razmerja jakosti spektralnih črt oz. odgovarjajočih fototokov je danes zgrajena po integracijskem principu. Fototok polni merilni kondenzator, ki mu po končani ekspoziciji izmerimo napetost ali pa količino elektrene. Tako dosežemo večjo občutljivost in avtomatsko povprečno vrednost za čas ekspozicije, kar kompenzira predvsem nihanja emisije v času meritve. Jasno, da moramo po integraciji preprečiti vsako nekontrolirano praznjenje merilni kondenzatorjev. Najboljši način merjenja je verjetno kompenzacijsko merjenje razlike v napetosti, ker pri tem primerjavo napetosti na kondenzatorjih lahko poljubnokrat ponovimo. Ker se v tem primeru kot merilni instrument uporablja registrirni merilni instrument, dobimo istočasno tudi dokument vsake meritve. Najhitrejši način meritve omogoča pulzna tehnika; fototok direktno napaja zelo majhen kondenzator, ki se polni in prazni v hitrih pulzih, ki pa ojačani ženejo števec ali pulzno uro in jih lahko odčitamo takoj po končani integraciji.

Slika 3 shematsko prikazuje aparaturu za direktno spektroskopijo. V desnem črtkanem okviru je shema izvora, v srednjem spektrometer, v levem pa merilna elektronika in napajanje. V izvoru, ki



Slika 3
Shema kvantometra

omogoča vzbujanje z istosmernim lokom ter visoko in nizko napetostno iskro, vzbujamo snov v analiznem iskrišču Ai; razelektritev kontroliramo z oscilografom Os. Emitirano svetlobo pošljemo s pomočjo leče L na vhodno režo Vr in nadalje na konkavno mrežico M. Analizni žarek in žarek internega standarda izoliramo z izhodno režo Ir 1 oz. Ir 2. Propuščena žarka usmerimo z zrcalom Zl oziroma Z2 na fotopomnoževalko Fp 1 in Fp 2. Dobljena fototokova polnita merilni in primerjalni kondenzator. Po končani integraciji posebno stopenjsko stikalo St priklaplja po dvojico merilnih kondenzatorjev in signal vodi preko ojačevalca OJ na registrirni merilni instrument RMI. Visokonapetostni stabilizirani usmernik VSU daje prednapetost za fotopomnoževalke, napajalnik NOJ pa napaja ojačevalce. Na moderne mrežne monohromatorje lahko montiramo do 120 izhodnih rež in torej merimo tudi tolikšno število spektralnih črt.

Zgoraj opisani instrument dela v zračni atmosferi in ga zato tudi imenujemo zračni spektrometer. Njegovo spektralno območje sega od približno 2000 do 8000 Å. Ako je spektrometer grajen tako, da ga lahko evakuiramo, ohišje pa zaprto, da ga lahko spiramo s specialno čistim argonom, dobimo vakuumski spektrometer. Z vakuumskim spektrometrom lahko merimo tudi v področju pod 2000 Å, tako imenovanem vakuumskem področju, kjer zrak absorbira žarke. Spektralno področje vakuumskih aparatov sega od približno 1600 do 4000 Å. Kljub težavam in stroškom z vakuumsko tehniko in argonom je to področje izredno važno za črno metalurgijo, ker je v tem področju možno določevati ogljik in žveplo ter doseči boljšo občutljivost tudi za nekatere oligoelemente. Težave nastopijo pri visokolegiranih jeklih, kjer črte nekaterih legirnih elementov padejo izven območja vakuumskega aparata. Tu ima prednost zračni spektrometer. Poudariti pa moramo, da gre pri vakuumskih aparatih razvoj v smeri povečanja območja in vključevanja novih analiznih spektralnih črt, ki bodo omogočile vključitev vseh komponent visokolegiranega jekla. Tovrstna razlika med vakuumskimi in zračnimi spektrometri torej izgi-

nja. Danes se dobe tudi spektrometri, ki imajo en del programa v zraku, drugi del pa v vakuumu.

Predvsem optični del direktnih spektrometrov izredno zavisi od temperature, merilna elektronika pa od vlage v ozračju. To zahteva specialno graditev laboratorija z brezhibno klimatizacijo, ki je za brezhibno tekoče delo potrebna tudi, če ima instrument dobro temperaturno kompenzacijo; slednje samo nekoliko ublaži zahteve. Za reproducibilno delo zahteva ta aparatúra za napajanje stabilno napetost in frekvenco približno na 1 % natančno. Na to je treba v naših prilikah še posebej paziti. Elektronski, predvsem pa optični del aparature, mora biti zaščiten pred sunki in vibracijami. Za hitro delo so potrebne tudi naprave za transport vzorca, strojno in kemijsko obdelavo vzorca, hitro preračunavanje rezultatov ter hiter in siguren prenos rezultatov. Hitrost in produktivnost aparature se znatno poveča, če ima vgrajen printer, ki tipka odčitke na merilnem instrumentu. Še hitrejšje je delo s kompjuterji, ki nam sproti in zelo hitro izračunajo iskane koncentracije na osnovi vstavljenih merilnih krivulj. Kompjuterji so za programe v črni metalurgiji, posebno pri visokolegiranem jeklu, zelo dragi, vendar bodo v bodočnosti po vsej verjetnosti tvorili normalen sestavni del direktnega spektrometra.

Tehnika dela v direktni spektroskopiji je ista, kot smo jo opisali v spektrografiji, le da je prilagojena za zelo hitro delo. Glede na spodnjo mejo koncentracijskega območja je direktna spektroskopija občutljivejša ter lahko določa z veliko natančnostjo zelo majhne količine elementov. Natančnost direktne spektroskopije se giblje med 0,5 in 1 %, kar je 3 do 4 krat boljše od spektrografije. Ker meri fotopomnoževalka jakost svetlobe v 1000 krat širšem območju kot fotografska plošča in zaradi relativno širokih izhodnih rež lahko zanemarimo reverzibilnost; direktna spektroskopija tudi nima zgornje koncentracijske omejitve. Z direktno spektroskopijo lahko zelo natančno določujemo visoke koncentracije, in niso redki primeri, ko določamo v območju koncentracij 60 %. Celo v tem območju koncentracij se direktna spektroskopija v točnosti kosa z običajnimi klasičnimi analiznimi postopki; pri nižjih koncentracijah pa je njena točnost celo boljše od točnosti omenjenih metod, kar je v praksi že neštetokrat dokazano. Prav tako je dokazano, da je kontrola z direktno spektroskopijo zelo ekonomična, saj so stroški analiz 5 do 6 krat cenejši od mokrih kemijskih metod. Zaradi tega se visoka nabavna cena tozadevne opreme kaj kmalu amortizira. Celotna oprema takega laboratorija se danes giblje med 100 in 150 tisoč dolarjev, kar pa bi se v železarnah jugoslovanskih dimenzij amortiziralo v enem do dveh letih samo na laboratorijskih stroških. Neprimerno večja pa je korist hitre, natančne in popolnejše kemijske kontrole v proizvodnih obratih.

Direktna spektroskopija pokriva velik del moderne metalurške tehnologije. Če postavimo na

prvo mesto vprašanje hitrosti, ugotovimo sledeče orientacijske vrednosti. Določitev petih glavnih elementov pri izdelavi jekla po LD postopku 3 do 5 minut, kompletna analiza grodlja in masovnega jekla vključno z oligoelementi 6 do 8 minut, kompletna analiza visokolegiranega jekla — vključno z oligoelementi — do 12 minut, kompletna analiza žlindre 12 do 20 minut (FeO in CaC₂ se spektroskopsko ne moreta določiti), analiza rude, peletov in aglomerata brez osnove, toda vključno z oligoelementi 20 do 25 minut, kompletna analiza prmesi in nečistoč v ferolegurah ali metalurškem dodatku 20 do 25 minut. Enako kot jeklo lahko kontroliramo tudi Al, Co, Ni, kot ferolegure pa metalni Cr in W. Direktna spektroskopija torej po hitrosti ne zmore le prvega hitrostnega razreda do 3 minute, kamor spada le določevanje C na koncu SM šarž, ki ga metalurgi zahtevajo v dveh minutah.

Direktna spektroskopija, posebno vakuumška, je kot kemijska kontrolna metoda v moderni metalurgiji na prvem mestu in je ni nadkrilila še nobena druga metoda. To velja predvsem za grodelj, jeklo, Al, Ni, Co, Cr, W. Nadalje je njena velika prednost v določevanju sledov različnih elementov, na pr. oligoelementov v vseh metalurških surovinah in končnih produktih, kakor tudi v fazi spremljanja tehnološkega postopka. Na področju visokih koncentracij, posebno pri nekovinah, kot so rude, aglomerati, zasip, žlindre, metalurški dodatki in ognjeodporni materiali, kakor tudi pri ferolegurah, pa se mora umakniti metodi fluorescence X žarkov, ki jo na teh področjih skladno dopolnjuje. S hitro spektroskopsko kontrolo pa ne doprinašamo samo h kvaliteti produktov in njeni stalnosti, ampak lahko deloma vplivamo na količino in ekonomiko. S hitro kontrolo lahko v okviru nekaj procentov skrajšamo čas šarže in s tem pridobimo na količini produkta, pri isti porabi energije, ognjeodpornih materialov in delovne sile. Prištedimo lahko tudi pri porabi legirnih dodatkov, ker omogočimo metalurgu riziko legiranja na spodnjo mejo, kar se posebno pozna pri visokolegiranih jeklih. Še več je vreden doprinos k možnosti uporabe slabšega in cenejšega vložka in po možnosti uporabe legiranih odpadkov, n. pr. legiranih ostružkov, kar je pravzaprav tudi štednja legirnih dodatkov. Zaradi boljšega poznavanja surovin in proizvodnega procesa ter zaradi hitrega spremljanja tehnološkega postopka je metalurgu omogočeno zmanjšati vsaj analizni izmeček. Direktna spektroskopija je sploh eden od pogojev za smiselno uporabo moderne metalurške tehnologije prepričevanja s kisikom.

Principialno je možno, da bi direktna optična spektroskopija določala tudi vodik, kisik, dušik v jeklu, vendar so te metode še v stadiju raziskave in če se bodo obnesle v pogojih proizvodnje, lahko pričakujemo izpopolnitev direktne optične emisijske spektroskopije tudi v tej smeri. Nekoliko več o tem bomo videli v poglavju o določevanju plinov v jeklu.

Osnove

Rentgenske ali X žarke dobimo z bombardiranjem tarče s snopom elektronov ali snopom žarčenja z visoko energijo. Prvi primer imamo v običajnih rentgenskih ceveh in ni našel uporabe v kemijski praksi. Drugi način pa je s svojimi tremi vejami, absorpcijo, difrakcijo, predvsem pa fluorescenco X žarkov dal med drugim tudi kemiku v roke močno orožje za preiskavo sestave in zgradbe snovi. Absorpcija in difrakcija X žarkov sta v osnovni črni metalurgiji na kemijskem področju zaenkrat našli še zelo majhno praktično uporabo, medtem ko je fluorescenca X žarkov za optično emisijsko spektroskopijo gotovo najvažnejša in najbolj uporabljena metoda; v nadaljnjem se bomo osredotočili le na to metodo.

V nasprotju z optičnimi spektri v emisijski spektralni analizi, ki nastanejo s kvantnimi preskoki v zunanjih elektronskih oblah atomov, nastanejo rentgenski spektri zaradi sprememb v notranjosti atoma. X žarki so posledica kvantnih preskokov na notranjih elektronskih oblah. Če prilete hitri elektroni v materijo, se njihova energija večinoma spremeni v toplotno energijo, le majhen del se sprostí v obliki elektromagnetnega sevanja v območju med 0,5 do 10 Å. Ločimo zaviralno in karakteristično sevanje. Del elektronov namreč postopno zavre električno polje atomskega jedra in sproščena kinetična energija daje po že znani zakonitosti $E = h \cdot \nu$ zaradi postopnega zaviranja kontinuirni spekter. Tak kontinuirni spekter ima posebno razporeditev energije — z maksimumom na določenem mestu, ki je po legi in višini odvisen od energije elektronov, torej praktično od napetosti med katodo in anodo v rentgenski cevi. Nekateri hitri elektroni pa pod določenimi pogoji zadenejo elektron na eni od notranjih elektronskih obel atoma in ga izbijejo iz atoma. Izpraznjeno mesto takoj zapolni elektron iz ene od zunanjih elektronskih obel. Ker preide tak elektron od višjega energetskega v nižje energetske stanje, se sprostí energija v obliki karakterističnega sevanja, ki nam daje karakteristični spektrum. Z ozirom na vrsto prehoda med oblami govorimo o K — spektru, L — spektru itd. Karakteristični in zaviralni spekter se pokrivate in sta značilna za atom, v katerem sta nastala. Tudi jakost karakterističnega sevanja zavisi od napetosti v rentgenski cevi. Po karakterističnem spektru lahko indentificiramo element, kajti med valovno dolžino karakterističnega sevanja in atomskim številom elementa obstaja zakonitost: z večanjem atomskega števila se karakteristično sevanje pomika proti večjim frekvencam oz. manjšim valovnim dolžinam.

Vzbujanje z elektroni v analitske namene ni praktično, ker bi morali snov namestiti kot katodo v rentgenski cevi, kjer je potreben visok vakuum in bi se snov tudi močno grela, torej porušila. Zaradi tega so se za vzbujanje rentgenskih spektrov poslužili raje rentgenskih žarkov, tako imenovanega

primarnega žarčenja, ki prihaja iz rentgenske cevi in jasno vsebuje tudi zaviralni in karakteristični spekter anodnega materiala v rentgenski cevi. S primarnim žarčenjem vzbujena snov oddaja karakteristično sekundarno žarčenje, ki nastaja na popolnoma enak način kot primarno žarčenje, le da je sekundarno žarčenje šibkejše od primarnega in se torej premakne proti daljšim valovnim dolžinam. To je vse povsem razumljivo in podobno dogajanjem pri fluorescenčnih pojavih, kar je tudi izvor naziva fluorescenca X žarkov. Aparativna izvedba je mnogo bolj praktična, ker se preiskovana snov nahaja izven rentgenske cevi ter jo lahko enostavno in hitro menjamo, nevarnosti porušitve preiskovane snovi praktično ni.

Pri vzbujanju snovi, ki vsebuje več elementov, dobimo več vrst sekundarnega sevanja, ki ga moramo seveda razstaviti v spekter, podobno kot pri optični spektroskopiji. Disperzijo dosežemo s kristalom, tako imenovanim analizatorjem, katerega mrežno konstanto d moramo poznati. Uklonski kot, to je kot med površino kristala in izhodno svetlobo, izračunamo za vrstno število žarčenja n in iskano valovno dolžino λ v Å po Braggovi enačbi $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \alpha$. Na ta način dobljeni spektri so enostavnejši od optičnih spektrov in po gornji enačbi je kvalitativna analiza sorazmerno enostavna. Izvori težav so naslednji: nečistoče v katodi same rentgenske cevi, zelo visoko ozadje, ki močno vpliva na meje zaznavanja in velike valovne dolžine pri lahkih elementih. V zraku lahko določamo samo elemente z atomskim številom 22 in več. Z uvedbo helija in vakuuma razširimo to število navzdol do atomskega števila 12. Meja zaznavanja, ki doseže v sredini periodnega sistema vrednosti med 10^{-4} do 10^{-3} , se proti lažjim elementom izredno slabša. To stanje močno poslabša težka osnova, ki neverjetno zmanjša občutljivost. Fluorescenca X žarkov bo torej imela boljše izgled pri težkih elementih v lažji osnovi in slabše izgled pri lahkih elementih v težki osnovi. To stanje se je nekoliko izboljšalo z uvedbo visokih energij za vzbujanje in izredno občutljivost detektorjev žarčenja, s katerimi zaznavamo pod odgovarjajočimi koti žarčenje.

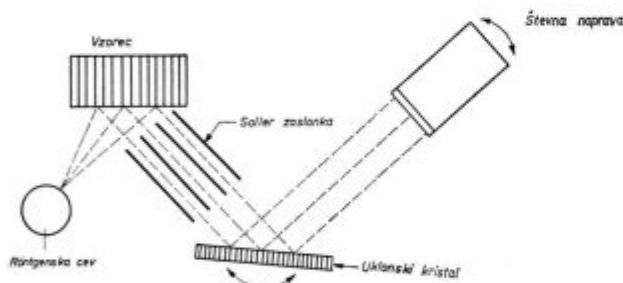
V kvantitativni analizi se spodnje koncentracijske meje, ki jih lahko še dosežemo, pomaknejo še za 1 do 2 velikostna razreda proti večjim koncentracijam. Pri nizkih koncentracijah in lahkih elementih nastopajo pri kvantitativni analizi še težave z natančnostjo. Na teh področjih natančnost lahko popravimo z dolgimi števničnimi časi, kar pa zelo zavleče kvantitativno analizo in jo potisne izven racionalnih analiznih časov za praktično uporabo v industriji. Navzgor metoda fluorescence X žarkov koncentracijsko ni omejena in daje pri visoki koncentraciji celo večje reproducibilnosti od optične emisijske spektroskopije, ker vzbuja na neprimer- no večjih površinah. Srečamo pa se z istimi težavami kot pri optični spektroskopiji, ki so tu še neprimer- no bolj zaostrene; sem lahko štejemo vpliv osnove, vpliv spremljajočih elementov, vpliv

strukture, kemijske veze itd. Poleg tega se srečamo še s težavami absorpcije, difrakcije, merilne tehnike in škodljivega žarčenja. Priprava vzorca je še težavnejša in kritičnejša kot pri optični emisivski spektroskopiji.

Aparatura

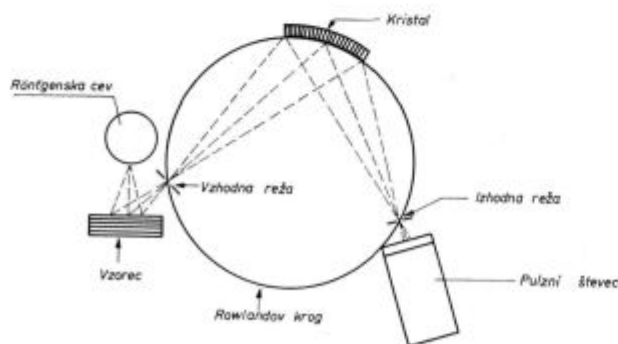
Aparatura za fluorescenco X žarkov ima tri glavne dele: visokonapetostni generator z rentgensko cevjo, spektrometer in merilni del.

Rentgenska cev je napravljena po znanem principu in za obtežitve od enega do treh KW. Z ozirom na uporabnost za različne naloge so anodne cevi iz različnih materialov; za določevanje težkih elementov ima cev običajno anodo iz wolframa, molibdena ali zlata, za določevanje lahkih elementov pa je v uporabi pretežno anoda iz kroma. Rentgensko cev napaja visokonapetostni generator, sestavljen iz transformatorja, usmernika, gladilnih filtrov in stabilizacije. Delovna napetost se giblje med 10 in 100 KV, zakost anodnega toka pa med 5 do 10 mikro A; jakost anodnega toka lahko lepo spreminjamo preko kurilnega toka žareče katode. Ker jakost fluorescence v prvi vrsti zavisi neposredno od jakosti primarnega žarčenja, mora biti primarno žarčenje izredno stabilno. Jakost tega žarčenja pa je linearno odvisna od jakosti anodnega toka in kvadratično od napetosti na cevi. Temeljita stabilizacija toka in napetosti je torej nujno potrebna.



Slika 4 a

Shema rentgenskega fluorescenčnega analizatorja z ravnim kristalom



Slika 4 b

Shema rentgenskega fluorescenčnega analizatorja z ukrivljenim kristalom

Monohromatski žarek sekundarnega sevanja dobimo v najpreprostejših primerih s filtriranjem polihromatskega žarka z različnimi kovinskimi filtri, s katerimi pa ne moremo povsem odpraviti ozadja. Resnično monohromatsko svetlobo nam da le odboj na kristalu, ki je lahko raven, cilindričen ali sferičen. Slika 4 a shematsko prikazuje aparaturo z ravnim kristalom. Primarno žarkovje iz rentgenske cevi pada na preiskovani vzorec, sekundarno žarkovje pa s pomočjo Sollerjeve zaslone zberemo v širok, skoraj vzporeden snop, ki pod kotom θ pada na kristal. Ko se v kristalu dispergira v soglasju z Bragg-ovo enačbo, zapusti kristal pod kotom 2θ in pada v detektor. Ker sta kristal in detektor montirana na goniometru, ju lahko premikamo tako, da lahko vidimo žarke z določenimi valovnimi dolžinami. Mrežna konstanta kristala določa disperzijo in območje valovnih dolžin, ki jih lahko merimo. Mrežna konstanta pa skupaj z odprtino Sollerjeve zaslone določa tudi ločljivost sistema. Pogosto so spektrometri napravljeni tako, da hitro in enostavno menjamo več vrst kristalov. Disperzijo in ločljivost lahko povečamo z uporabo kristala z manjšo mrežno konstanto ali pa s prehodom v spekter višjega reda, kjer pa jasno izgubimo na jakosti, enako kot pri optičnih mrežnih spektrografih. Refleksijska sposobnost kristala določa občutljivost aparata. Zelo pogosto uporabljamo kristale topaza in litijevega fluorida; drugi znani kristali so še sljuda, sadra, kalijev hidrogen — ftalat in razne druge organske spojine.

Slika 4 b prikazuje aparat z ukrivljenim kristalom. Po sliki vidimo, da je konstrukcija povsem analogna z optičnimi spektrometri na konkavno mrežico. Vhodna reza, kristal in izhodna reza so v soglasju z Bragg-ovo enačbo, razmeščeni na Rowlandovem krogu. Primarno žarčenje pada na vzorec, od tu skozi vhodno rezo na kristal, ki nastalo žarčenje dispergira in zbere na izhodni rezi, od koder pada na detektor. Premikanje kristala in detektorja je tudi zelo komplicirano in so ti tipi aparatov primernejši za fiksne programe, ki se v industrijski praksi danes predvsem forsirajo. Tovrstni aparati dosegajo tudi veliko občutljivost in omogočajo lokalno analizo. Ker zrak že močno absorbira rentgensko žarkovje z valovno dolžino, večjo od $1,8 \text{ \AA}$, uporabljamo v višjem področju spektrometre, napolnjene s helijem ali pa vakuumske spektrometre.

Merilni del ima sledeče sestavne enote: detektor, pulzni števec, pulzni diskriminator, napravo za merjenje ali določanje časa in kompenzacijski registrirni instrument. Kot detektor žarčenja služi v kratkovalovnem delu spektra scintilacijski števec, v dolgovalovnem delu spektra pa pretočni števec. Včasih uporabljamo pretočni števec tudi v krajševalovnem delu spektra, ker ima manjši šum. Pulzni števec šteje pulze, ki prihajajo z detektorja v določenem času, ali pa naprava za določanje časa pokaže čas, ki je potreben za dosego vnaprej določenega števila pulzov. V novejšem času uporabljajo registrirni instrument, ki nariše

signal v mV, digitalni računalnik pa izračuna ploščino pod zabeleženim signalom. Vse zgoraj omenjene naprave služijo za določevanje jakosti sekundarnega monohromatorskega žarčenja, medtem ko služi pulzni diskriminator za »čistost signala«. S sortiranjem impulzov po višini izloči diskriminator tiste pulze, ki jih povzročajo razpršeno žarkovje, moteče črte iz višjih spektralnih redov, termično emisijo scintilatorskega števecja ter ostale motnje, ki prihajajo iz aparata in okolice. Na ta način se izognemo koincidenca s črtami iz višjih redov ter poboljšamo občutljivost in natančnost zaradi boljšega razmerja med črto in ozadjem.

Po praktični izvedbi ločimo enokanalne, dvokanalne in mnogokanalne aparate. Prvi in drugi delajo po metodi polzečega spektra, večkanalni aparati imajo fiksen program in merijo jakost vseh žarkov istočasno. Prvi način omogoča kvalitativno analizo in večjo fleksibilnost, je pa zelo počasen. Posebej pri dolgih števnih časih, ki jih zahtevajo lažji elementi, nizke koncentracije in večja natančnost določitve. Istočasno merjenje jakosti je mnogo hitrejšo in se uporablja v primerih časovne stiske. Pri enokanalnih aparatih merimo torej jakosti posameznih spektralnih črt postopno, in sicer na vsakem mestu dvakrat, ker merimo enkrat preiskovano snov, drugič pa standardni vzorec. Primerjava preiskovanega in standardnega vzorca poteka torej časovno ločeno. Ti aparati so najenostavnejši in najcenejši.

Dvokanalni aparati delajo na podobni osnovi, le da merijo preiskovani in standardni vzorec istočasno — vsakega v svojem kanalu. Zato sta potrebna dva spektrometra in dva detektorja; merilni rezultat je razmerje jakosti med fluorescenco enega in drugega vzorca pri isti valovni dolžini. Merska metoda je seveda natančnejša in sigurnejša od zgornje. Pri cenejših in enostavnejših izvedbah dvokanalnih aparatov služi kot primerjalni žarek en del primarnega žarkovja ali pa mešanica sekundarnega in razpršenega žarkovja z vgrajene kovinske normale.

Mnogokanalni aparati imajo pretežno upognjene kristal, ki omogoča za fiksni program namestiti večje število izhodnih rež na Rowland-ovem krogu. Vsaka izhodna reža je nameščena za točno določeno valovno dolžino in ima svoj poseben detektor. Kot rečeno, merimo v tem primeru jakost vseh izbranih žarkov istočasno in jih primerjamo po metodi internega standarda, ki je tu bolj komplicirana kot v optični emisijski spektroskopiji. Najmodernejši tovrstni aparati imajo celo za vsako spektralno črto programa svoj kristal, ki za dano nalogo najbolj odgovarja po svetlobni jakosti, disperziji, ločljivosti itd. Ti aparati so sicer dragi, toda edino v tej smeri je rešitev problemov, ki se tičejo spremljanja tehnološkega procesa v osnovni črni metalurgiji.

Med ostalo spremljajočo opremo moramo poleg primerne laboratorija omeniti predvsem stabilizacijo napajalnega omrežja, ker v visokonapetostnem generatorju vgrajena stabilizacija, posebno

v naših prilikah ne zadostuje in ne moremo dobiti stabilnega primarnega žarčenja. Ker je priprava vzorcev časovno in kvalitetno kritična, moramo imeti po možnosti čimbolj avtomatizirane vse naprave za pripravo vzorcev. V primeru postopkov z raztopinami ali celo ločbami in predhodnim koncentriranjem, kot bomo videli pri tehniki dela, mora biti tak laboratorij naslonjen na dober kemični laboratorij z vso potrebno opremo za omenjene operacije. Opustiti ne smemo tudi kontrole škodljivega žarčenja.

Tehnika dela

Tehnika dela pri fluorescenci X žarkov zavisi od narave preiskovanega vzorca enako kot v optični emisijski spektroskopiji, s katero ima v tem pogledu tudi veliko sorodnega. Duktilne kovine kot jeklo, grodelj, Al, Ni, Co so dovolj homogene in jih skoraj vedno analiziramo direktno. Priprava vzorca in tozadevne zahteve so povsem enake kot pri »point to plane« tehniki v direktni optični spektroskopiji; tehnika priprave se razlikuje le na koncu pri brušenju, kajti tu moramo brusiti s čimbolj finim zrnem, da zmanjšamo odvisnost od smeri raz in povečamo reproducibilnost pri ponovnem brušenju. Pri drobnih zrnastih pa zelo hitro naletimo na težavo mazanja, zlasti pri mehkejših vrstah vzorcev. Tudi tu nam segregacije delajo preglavice. Pravilno pripravljen vzorec vzbujamo v komori za vzorce in merimo jakost fluorescentnega žarkovja, pri čemer imamo z vplivom osnove in tretjih komponent enake težave kot v optični emisijski spektroskopiji, z zrnastostjo in strukturo pa še večje.

Pri nekovinah in zelo nehomogenih krhkih kovinah, ki jih lahko vprašimo, uporabljamo poznano briketno tehniko, toda z organskimi vezivi kot škrob, karnauba vosek, kolofonija in podobno, le redko aluminijev prah. Ker ta veziva absorbirajo daljševalovni del spektra in povzročajo težave pri določitvi lahkih elementov, moramo po možnosti shajati brez veziva ali pa z zelo majhnim procentom veziva. Pri tehniki brez veziva stisnemo briket v primeren kovinski obroč, kjer pa nam pogosto nagaja razslojevanje. Zahteve za stiskanje so enake kot pri spektrografiji. Preiskovano snov in standard moramo zmleti pod vedno enakimi, čimbolj natančno določenimi pogoji na finočo izpod 0,1 mm. Ker tu na mestu vzbujanja ne pride do taljenja ali erupcije snovi, je vpliv velikosti zrnca in vpliv razporeditve zrnca po velikosti še znatno večji kot pri optični emisiji in vpliva celo sestava posameznih zrnca in njihova razporeditev. Zaradi teh težav in vpliva strukture in kemijske vezave se najčešče zatekamo k metodi taljenja ali celo k raztopinski metodi. Postopek taljenja je soroden z opisanim pri spektrografiji; seveda pa moramo paziti na vpliv elementov v talilu. Za hitro delo talino lahko nalijemo v kovinske obročje in površino pripravimo z brušenjem in poliranjem. Drugi način je ponovno mletje in tabletiranje ohlajene taline, tretji način pa raztapljanje taline v vodi ali

kislini, ki pa lahko močno vpliva na jakost merjenih črt. V vsakem primeru dodamo tudi interni standard. Pri taljenju in raztapljanju vzorca pride do razredčevanja in torej do zmanjšanja občutljivosti za določevane elemente, kar je še posebej kritično pri lahkih elementih.

Raztopine vzbujamo v posebnih plastičnih posodah. Z raztopinsko metodo se lažje ognemo vplivu tretjih komponent, bodisi z razredčevanjem, bodisi, da nam vse mogoče kombinacije standardnih raztopin omogočijo izdelati matematično korekturo. Raztopinske metode, kot smo videli, nam rešujejo tudi vprašanje analize zelo nehomogenih materialov. Analiza raztopin se da na aparatih s fluorescenco X žarkov izvesti elegantneje kot pri optični emisijski spektroskopiji. Novost je tudi to, da lahko analiziramo celo vrsto elementov v organskih snoveh in tekočinah brez predhodne upepelitve ali ločbe.

Uporabnost

Fluorescenco X žarkov so pred leti smatrali kot malo občutljivo in nezmožno analizirati elemente pod 1 %. Danes je to mnenje preživelo, kajti izpopolnjeni aparati so pomaknili mejo zaznavanja precej nizko, kot smo omenili že uvodoma. Kljub temu se za industrijsko uporabo ne smemo zanašati na številne podatke v literaturi, ki navajajo zelo nizke spodnje meje za določevanje. Vsi ti pozikusi so napravljeni večinoma v laboratorijskem merilu in pod specialnimi pogoji, ki pod pritiskom časa in programskim kompromisom niso možni. Pri jeklu in grodlju so programske možnosti že principialno omejene, ker ni možno določati C, N in B, prav tako n. pr. v jeklu in grodlju ni mogoče določiti običajnih količin Al, P in S, ki so za metalurgijo bistvene važnosti. V jeklih prav tako ni možno določiti manjših količin Si, ker je že pri 0,5 % Si odstopanje preveliko. Vzrok za neugodne vrednosti pri grodlju in jeklu leži v relativno težki osnovi, pri jeklu pa še v težkih legirnih elementih. Pri nerjavnih jeklih imamo n. pr. težave z Al že v območju koncentracij 1 %. Spodnje koncentracijsko območje pa omejuje natančnost, ki proti majhnim koncentracijam, predvsem pri lahkih elementih, izredno hitro pada. Za srednje težke elemente je n. pr. za koncentracijsko območje od 1 do 100 % napaka izredno majhna in se giblje v območju od 0,5 do 1 % pri zelo kratkih števnih časih. V koncentracijskem območju od 1 do 0,1 % pade napaka v ugodnih pogojih že na 2 do 3 %, pod tem pa eksponencialno narašča. Metoda torej ni uporabna za zadovoljivo natančno določevanje sledov — n. pr. oligoelementov, posebno v bodočnosti ne, ker se zahtevano koncentracijsko območje pomika navzdol. Fluorescenca X žarkov pri grodlju in jeklu ne more konkurirati z optično emisijsko spektroskopijo, ker tu nima nobene prednosti, razen v nekaterih izjemnih primerih.

Nasprotno pa je fluorescenca X žarkov izredno uporabna pri določevanju visokih koncentracij,

n. pr. pri določevanju makro komponent v ferolegurah in čistih metalih. Tu je reproducibilnost in natančnost izredna in se dosega najtočnejše klasične metode; tako je mogoče določiti pri 90 % Mo s standardnim odstopanjem v absolutnih procentih 0,4 % in W z 0,3 %.

Absolutno prednost ima metoda tudi pri analizi železnih rud, peletov in sintra na elemente v drugem, tretjem in četrtem koncentracijskem območju. Primat pri določevanju oligoelementov v omenjenih materialih pa ima še vedno optična emisijska spektroskopija, posebno če zahtevajo zelo majhne koncentracije, kamor gre tudi razvoj metalurških zahtev. Analiza gornjih materialov gre običajno preko postopka taljenja. V isti razred lahko štejemo tudi ognjestalne materiale in mase, nekatere dodatke kot boksit, dolomit, jedavec, glina, kremenčevi peski in podobno.

Zelo zanimivo področje za fluorescenco X žarkov je tudi analiza vseh vrst žlinder, kjer te metode prekašajo ekvivalentne metode optične emisijske spektroskopije, razen pri zasledovanju razporeditve oligoelementov. Danes gradijo že aparate za kompleten program žlindre in skušajo vključiti že celo fluor. Zal nam tudi fluorescenca X žarkov kot optična emisijska spektroskopija ne da valence in kemijske vezave elementov ter tako ne moremo določiti ferooksida in kalcijevega karbida. Žlindre se dajo pogosto analizirati kar direktno brez taljenja ali raztapljanja. Težave pri pripravi vzorca smo srečali že pri tehniki dela. V osnovni črni metalurgiji pa imajo ti aparati še eno prednost, in sicer možnost določevanja S in sestavin pepela v gorivih direktno brez odprave faze ogljikovodika. To pride v poštev za kontrolo polkoksa, koksa in tekočih goriv. Metoda je uporabna tudi za analizo majhnih vzorcev, kar je uporabno pri izolatih vključkov in določitvi sestave prahu, ki onečišča atmosfero.

Pri obravnavanju hitrosti določevanja se moramo spomniti, da imamo dve vrsti aparatov; eno oz. dvokanalne aparate, kjer merimo črte eno za drugo, in večkanalne avtomatske aparate s paralelnim merjenjem in fiksnim programom. Prvi po svoji ceni in časovnih možnostih odgovarjajo približno spektrografski opremi. Meritev z njimi je počasna in zmore kvečjemu še tretji hitrostni red za enostavnejše programe. Tak spektrometer je uporaben le za surovine, pri katerih število vzorcev ni veliko in ni velikega časovnega pritiska. Za spremljanje tehnološkega postopka pa so brezpogojno potrebni avtomatski mnogokanalni aparati z vnaprej določenim programom in temu primernimi pogoji. S takimi aparati je mogoče napraviti pregledno kompletno analizo SM žlindre v desetih min. Analiza drugih, zgoraj opisanih surovin, ki so prikladne za tovrstno kontrolo, traja z ozirom na postopek priprave od 20 do 30 min. S serijskim delom je mogoče te čase še nekoliko skrajšati. Stroški analiz so povprečno trikrat manjši od mokrih kemijskih metod. V primeru ferolegur in čistih kovin pa so stroški tudi do 15 krat manjši od klasičnih kemij-

skih analiz. Cena avtomatskih aparatov z vso potrebno spremljajočo opremo se giblje od 100 do 150 tisoč dolarjev, torej v istem redu velikosti kot enaka oprema za direktno optično emisijsko spektroskopijo. Amortizacijski roki teh naprav so tudi enaki kot pri optični emisijski spektroskopiji.

PLINSKA KROMATOGRAFIJA

Laboratorijska plinska kromatografija

Plinska kromatografija je postopek za ločenje snovi, ki so normalno v plinskem stanju ali pa se dajo popolnoma upariti. Vsestranska uporabnost, hitrost in izredno majhna poraba snovi so v zadnjih desetih letih dvignile plinsko kromatografijo na zelo važno mesto v analitski kemiji. V njenem fenomenalnem razraščanju se odraža ves njen uspeh in široka uporabnost. Če z naziva kromatografija lahko sklepamo, da imamo opravka s procesom razpodelitve, ki sloni na nestacionarnem ravnotežju med dvema fazama. Ena faza je mobilna, druga pa stabilna. Prva faza je vedno plin, druga faza pa je lahko mirujoča tekočina ali pa trden adsorbens. Z ozirom na to ločimo dve veji kromatografije:

1. plinska tekočinsko-razdelitvena kromatografija in
2. absorpcijska plinska kromatografija.

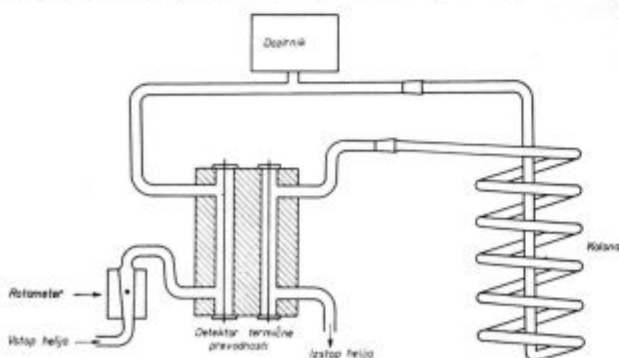
V prvi veji je stacionarna faza tekočina, ki se nahaja na indiferentnem nosilcu, ta pa je lahko higroskopno polnilo ali pa stena kapilare. Druga veja uporablja za absorpcijo plina trden granulat z adsorpcijsko aktivno površino. K hitremu razvoju metode v zadnjih letih je mnogo doprinesel razvoj detektorjev za detekcijo posameznih plinov. Aparature omogočajo pri zelo mali porabi snovi hitro, kvalitativno in kvantitativno analizo plinskih mešanic. Plinska kromatografska analiza pa ima tudi to prednost, da preiskovane snovi ne razrušimo in da se avtomatizirata.

Plinski kromatograf ima tri osnovne dele, ki jih shematsko prikazuje slika 5: dozirnik, ločilno kolo in detektor. Najvažnejši del je ločilna kolona, to je steklena, kovinska ali plastična cev premera 0,2 do 20 mm in dolžine 0,3 do 30 m; cev je običaj-

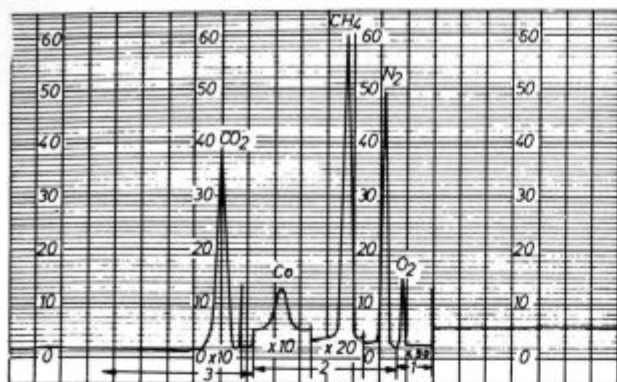
no zvita na najrazličnejše načine zaradi prostorske ekonomike. Napolnjena je s poroznim trdnim granulatom, katerega pore so nasičene s primerno tekočino z visokim vreliščem. Če trdni nosilec zamenjamo s kapilaro, je njena notranja stena omočena z omenjeno tekočino, ki omogoča dobro ločitev. Kolone s kapilaro zahtevajo manjše volumne preiskovanih plinov in delajo hitreje.

Pri absorpcijski plinski kromatografiji je nosilec identičen z adsorbensom in ne nosi nobenega topila, razen v specialnih primerih. Kolona je zaprta v poseben termosta, ki omogoča konstantnost temperature na 0,1 do 0,01 °C natančno. Dela običajno pri isti temperaturi in je vzdrževanje konstantnosti doseženo na najrazličnejše načine. Poznamo tudi termostate s programiranim spreminjanjem temperature, kar pa je manj v rabi zaradi težav pri reproducibilnosti meritev.

Skozi kolono teče pod konstantnimi pogoji nosilni plin, običajno helij, s hitrostjo od 3 do 5 l na uro. Pretok merimo z rotametrom in ga lahko točno nastavljam. V rabi so tudi drugi nosilni plini kot argon, dušik, ogljikov dvokis in drugi. Za točne meritve moramo skrbno nadzorovati temperaturo nosilnega plina, ki ga moramo pred vstopom v kolono spraviti na delovno temperaturo in to kontrolirati s preciznim termometrom. Na vodu nosilnega plina je pred vstopom v kolono dozirnik ali injektor za preiskovano snov. Podajanje je volumetrično ali manometrično in mora biti izvedeno zelo hitro. Nosilni plin nosi snov v ločilno kolono, kjer pride do medsebojnega delovanja med plinsko mešanico in stacionarno fazo, to je toplom ali trdnim adsorbensom. Vzpostavi se ravnotežje med plinsko in stacionarno fazo, ki vodi do razdelitve različnih sestavnih delov plinske faze. Razdelitev zavisi od različnih topnosti oz. sposobnosti adsorbiranja posameznih komponent plina v stacionarni fazi. Plinske komponente potujejo skozi kolono zaradi tega z različnimi hitrostmi in se tako ločijo v posamezne ločene koncentracijske »pakete«, ki potem časovno ločeno zapuščajo kolono na drugem koncu, kjer jih identificiramo in izmerimo s primernim detektorjem. Detektorji slone na principu merjenja različnih fizikalnih lastnosti, po katerih se izhajajoči plini čimbolj ločijo ter tako laže in natančneje zaznamo in izmerimo. Zaznamo jih po času njihovega zadrževanja v koloni, torej vrstnem redu njihovega iztopanja, izmerimo pa jih po višini signala, ki ga da merilni instrument na detektorju. Merilni instrument je običajno kompenzacijska registrirna naprava. Zapis s take registrirne naprave ali kromatogram prikazuje slika 6: abscisa je čas ali, kar je enako, dolžina registrirnega papirja, ordinata pa je višina signala na določenem mestu, ki odgovarja posamezni komponenti v plinski zmesi; višina signala je merilo za koncentracijo, ki je pri primernih razmerjih lahko kar enaka procentnemu sestavu. Na sliki 6 je primer analize mestnega plina. Kot detektorski princip se največkrat uporablja toplotna prevodnost, ki je tudi princip detektorja na sliki 5. V široki rabi pa so



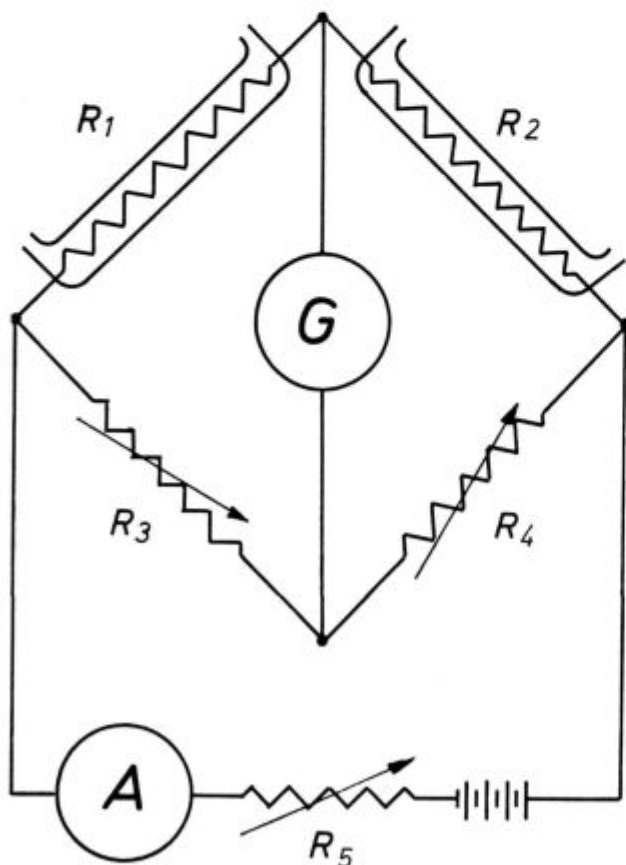
Slika 5
Shema plinskega kromatografa



Slika 6
Kromatogram

še: absorpcija svetlobe v ultravijoličnem ali infrardečem delu spektra, ionizacija z alfa ali beta žarki ali v novejšem času — z radioaktivnimi izvori, za organske snovi pa pogosto lastnosti zgorevanja, adsorpcijska toplota in podobno.

Celica za merjenje plinov s pomočjo toplotne prevodnosti ali tako imenovani katarometer je osnovan na principu merjenja uporabnosti na Wheatstonovem mostu (slika 7); upora R_3 in R_4 sta znana in fiksno nastavljena, R_2 je primerjalni, R_1 pa merilni upor. Ko s potenciometrom R_5 pri



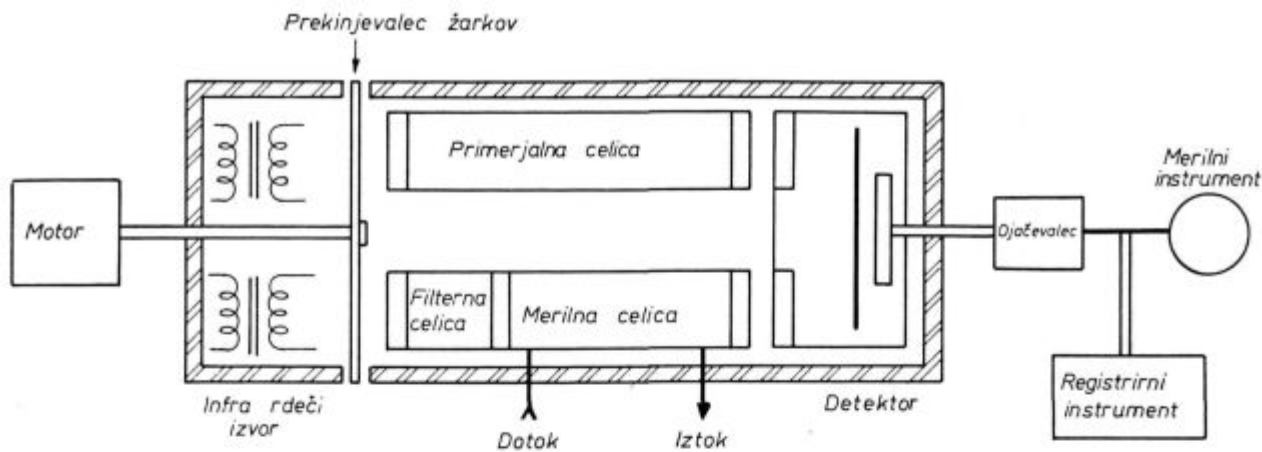
Slika 7
Shema katarometra

določeni kurjavi nastavimo ničelno točko, to se pravi, da skozi galvanometer F ne teče noben tok, imamo na mostu ravnotežje. Če upora R_1 in R_2 segrevamo, se njuna prevodnost spremeni, toda vzpostavi se ravnotežje, ki ga narekuje toplotna prevodnost plina, ki se nahaja okrog upora; upora sta namreč zaprta v posebnih celicah, skozi katere lahko struji plin. Skozi primerjalni upor struji nosilni plin, skozi merilni upor pa plin, ki ga moramo analizirati. Zaradi sestavin v merilnem plinu pride do razlik v toplotni prevodnosti in s tem do različnega segrevanja oz. različne upornosti upora R_1 v primerjavi z uporom R_2 . Razliko upornosti nam pokaže merilni instrument in je merilo za količino določevanega plina v nosilnem plinu.

Isti princip uporabljamo tudi pri merjenju katalitične toplote zgorevanja in absorpcijske ali desorpcijske toplote. Če je upor R_1 (n. pr. žarčča platinska žica), ki deluje kot katalizator, prišel v dotik z nezgorjenim plinom, bo pod njegovim katalitičnim delovanjem ta plin zgorel in spremenil temperaturo žice, kar bo vidno na odklonu instrumenta in obenem merilo dotekajočega gorljivega plina. Toplotne spremembe pri absorpciji in desorpciji merimo na podoben način.

Infrardeči detektor ali analizator je običajno enostaven filtrni instrument. Kot je razvidno na shematskem diagramu v sliki 8, imamo dva enaka izvora infrardečega žarčenja. Žarka s teh dveh izvorov gresta skozi dve paralelni celici, od katerih je ena merilna celica, druga pa primerjalna. Oba žarka sta usmerjena na en sam detektor žarčenja. Med izvorom in celicama je prekinjevalec žarkov, ki ga žene majhen motor. Če sta oba žarka enako močna, je doseženo ravnotežje in merilni instrument miruje. Čim uvedemo v merilno celico analizirani plin, ki se razlikuje od plina v primerjalni celici, se ravnotežje poruši in dobimo signal, ki ga ojačevalec pojača in vodi na merilni ali registrirni instrument.

V osnovni črni metalurgiji nas manj zanimajo izredno široke možnosti plinske kromatografije na območju organskih spojin. Tu nas predvsem zanima analiza plinov v celotnem koncentracijskem območju — od zelo nizkih do zelo visokih koncentracij. S plinsko kromatografijo je mogoče določevati vse snovi, ki dajo zadosten parni tlak pri temperaturah do 420°C . S kromatografom na sorazmerno enostaven način in včasih od nekaj minut do ene ure dobimo kompletno kvalitativno in kvantitativno analizo plinske mešanice. Optična emisijska spektroskopija in fluorescenca X žarkov sta se omejevali le na analizo trdnih snovi in tekočin, plinska kromatografija pa v glavnem pokrije vrzel, ki sta jo omenjeni metodi pustili na področju plinskih in lahko hlapljivih snovi. Metoda omogoča hitro in elegantno analizo gorilnih plinov, n. pr. generatorskega plina na CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , H_2O , O_2 , N_2 in SO_2 , zemeljskega plina na metan, butan, propan in višje ogljikovodike, v mešanicah z zrakom pa še na O_2 , N_2 , CO_2 , SO_2 itd. Prav tako lahko kontroliramo zgorevanje z analizo dimnih plinov na



Slika 8
Shema infrardečega analizatorja

različnih kuriščih na CO_2 , CO , CH_4 , O_2 , H_2O in eventualne sestavine nezgorjenega gorilnega plina. Plinska kromatografija lahko da metalurgu tudi podatke o atmosferi v pečeh, in sicer na koncentracijo CO_2 , CO , O_2 , H_2O , SO_2 , CH_4 in nekatere manjše sestavine. Zaradi izredne občutljivosti je možna kontrola delovne atmosfere na strupene pline kot CO , SO_2 , ali pa eksplozijsko nevarne pline kot CH_4 , H_2 , zemeljski plin in druge. Še večja občutljivost je potrebna pri kontroli kisika za prepričavanje na H_2O , N_2 , Ar in sledove acetilena, ki je v kisikarni izredno nevaren. V kisikarni je možna tudi natančna in hitra kontrola odpravljanja ogljikovega dvokisa iz vhodnega zraka. Pri plavžu lahko kontroliramo primesi in vlago zraka za vpihavanje in kontroliramo celotni sestav plavžnega plina na CO_2 , CO , H_2 , metan in višje ogljikovodike, vodo, SO_2 , SO_3 in druge običajne plinske in uparjene primesi, ki spremljajo plavžni plin.

Posebno mesto ima plinska kromatografija pri metodah za določevanje plinov v grodlju, jeklu in ferolegurah. Ekstrahirane pline vodimo v zbiralnik in nato v plinski kromatograf. Ta metoda se uporablja tudi pri določevanju zelo nizkih količin ogljika in žvepla pri specialnih sežigalnih metodah. Plinski kromatograf je torej praktično nepogrešljiv tudi pri kontroli degazacije. Upamo, da se je dalo iz dosedanjih naštevaj razbrati široke možnosti plinske kromatografije v nadaljnjih agregatih predelovalne industrije v črni metalurgiji, n. pr. pri ogrevnih pečeh, pri termični obdelavi, površinski obdelavi itd.

Laboratorijski plinski kromatograf z vsemi možnostmi meritev, ki jih lahko srečamo v osnovni črni metalurgiji, stane od 5 do 8 tisoč dolarjev. Če iz same metode je razvidno, da je delo z njim izredno ekonomično in materialno malo zahtevno z ozirom na številne možnosti, ki jih nobeden od prejšnjih aparatov, n. pr. v tehnologiji goriv, ni nudil. Ker je to razmeroma mlada metoda, ki še ni dolgo v rabi, nimamo zaenkrat nobenih podatkov o amortizacijskih dobah, kar je že samo po

sebi težko podati zato, ker večina teh meritev ni bila možna in jih tudi niso uporabljali v vsakdanji metalurški praksi.

Procesna kromatografija

Procesna kromatografija je tekoča kromatografska kontrola procesov. Z njo so principialno možne vse zgoraj opisane določitve na samem proizvodnem agregatu, dovodu ali odvodu. Aparatura je grajena robustno in zaščiteno, da jo lahko montiramo na sam agregat ali v njegovo neposredno bližino. Aparat sam avtomatsko odvzema vzorec plina, ga očisti prahu in po potrebi vode, regulira pritisk in temperaturo vhodnega plina ter avtomatsko zregulira temperaturo okolice in napetost omrežja za napajanje aparature. Največje tehnične težave so bile doslej s črpanjem in čiščenjem zraka. Rezultate po nastavljenem programu običajno interpretira aparat kot zapis na registrirnem merilnem instrumentu. Meritev je običajno izvedena integralno in mora biti zato vgrajen avtomatski integrator. Polnitev kolon takega procesnega kromatografa ima življensko dobo okrog 1000 učinkovitih ur dela.

Za iste namene so že znane posamezne naprave za vgraditev kontrolnega sistema, ki vsebuje običajno le enega od detektorjev plinske kromatografije. Take naprave določujejo sicer kontinuirno, toda eno samo komponento, in jih mora biti za količkej večji program cel kup, kar pa je drago, pa tudi nepregledno. Procesni plinski kromatograf ni zvezni, ampak tipičen punktirni instrument. Kontrola plinskih mešanic se vrši in beleži v enakomernih presledkih. Ti presledki se z ozirom na vrsto programa in njegovo obširnost gibljejo v območju od 3 do 30 min. Za celoten program, to je določitev vseh programiranih sestavin, je potreben en sam procesni kromatograf z enim samim merilnim instrumentom. To je v primerjavi s prej omenjenimi posameznimi instrumenti neprimerno cenejše in preglednejše. Z ozirom na dano nalogo so predhodno napravljene umeritvene krivulje in je skala instrumenta lahko že opremljena s procentno skalo. Posamezne točke punktiranja, zvezane med seboj,

omogočajo načrtovanje časovnega diagrama koncentracijskih sprememb posameznih komponent. Preciznost takih instrumentov se giblje med 0,5 in 3 % dobljenih vrednosti. Tovrstni instrumenti so lahko tudi alarmne naprave, ki nas opozore na nepravilno ali nevarno sestavo plinskih mešanic na kontrolnem mestu v delovnem procesu.

S procesnimi kromatografi je n. pr. možno kontrolirati sestavo gorilnega plina pred vstopom v gorišče, n. pr. mešanic zemeljskega plina z zrakom; nadalje lahko kontroliramo sestav dimnih plinov ter s tem pravilno uravnavamo režim gorenja, ali pa zmanjšujemo škodljivost primesi, n. pr. uravnavanje nizkega prebitka kisika zaradi ekonomičnosti ali manjše tvorbe žveplovega trioksida in dušikovega oksida v ekshalacijah. Nadalje obstajajo možnosti za zasledovanje kisika, vodika, dušika, vlage ter ogljikovih in žveplovih oksidov v atmosferah peči. Take kromatografe lahko postavimo v delovnih halah in stalno kontroliramo delovno atmosfero iz zdravstvenih in varnostnih razlogov. S primerno razpostavljenimi procesnimi kromatografi lahko zasledujemo koncentracijo ekshalacij okrog tovarn in zasledujemo njeno gibanje v odvisnosti od časa. Taka naprava nas lahko opozori tudi na povečanje koncentracije škodljivih in eksplozivnih plinov zaradi puščanja kotlov, cevovodov, gorilnikov in podobno.

Prenos rezultatov lahko napeljemo v bližnji skupni prostor in tam kontroliramo več agregatov hkrati. S pomočjo telemetrije pa je mogoče vse te rezultate prenesti v en centralni kontrolni prostor za velik kompleks, kjer bi en sam človek lahko obvladal n. pr. celoten energetski proces in eventualno njegovo regulacijo. V teh problemih se telemetrija poslužuje različnih sistemov žičnega in brezžičnega prenašanja signalov na registrirne in kontrolne instrumente, perforirani trak, kompjuterje in slično.

OSTALE FIZIKALNO KEMIJSKE METODE

Atomska absorpcija je po svoji tehniki precej slična plamenski fotometriji, le da atomi v plamenu ne emitirajo lastne svetlobe, ampak na točno določenih zelo ozkih delih spektra absorbirajo svetlobo specialnega svetila, ki je običajno votla katoda. Da lahko uporabimo atomsko absorpcijo, moramo snov prevesti v atomsko paro, to pa dobimo z razprševanjem raztopine v nizko temperaturne plamene. Da bi atom lahko absorbiral svetlobo, mora biti v normalnem stanju, kar z 99 % dosežemo za večino kovin pri temperaturah pod 2500°. Tehnika je brez spektralnih interferenc, ima pa mnoge kemijske interferences, ki zahtevajo poleg običajnega raztapljanja snovi tudi različne kemijske in fizikalne kemijske ločbe. Atomska absorpcija je izredno občutljiva in uporabna le za raztopine med 1 in 100 mikrogramov trdne snovi na ml raztopine v vodi ali organskem topilu. Verjetno bo

v bodočnosti nadomestila plamensko fotometrijo in polarografijo, ne bo pa nikdar postala metoda za kompleksno reševanje problematike. Aparati za atomsko absorpcijo obsegajo spektralno območje od vidnega do ultravijoličnega navzdol do približno 2000 Å. Na žalost so ravno pod 2000 Å resonančne črte za C, N, vodik, kisik, žveplo in fosfor, kar je bistveno važno za osnovno črno metalurgijo. Razen tega je atomska absorpcija tipična metoda za nečistoče in bo morda s te strani v bodočnosti nudila metalurgiji nekaj več, po vsej verjetnosti ne za spremljanje tehnološkega procesa, ampak za standardizacijo drugih metod. Izdelane so bile metode za grodelj in jeklo na Al, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Tb in Zn ter rude na Cu, Ni, Pb in Zn.

Analitske metode, ki uporabljajo radioaktivno žarčenje, so trenutno najbolj občutljive analitske metode in uporabne torej le za določevanje zelo nizkih koncentracij. Ločimo dve metodi: izotopsko razredčevanje in aktivacijsko analizo. Pri prvi metodi dodamo neznanim količinam določevanega elementa znano količino izotopa tega elementa, nato element kemijsko, upoštevajoč radioaktivnost, izoliramo in po ponovnem merjenju jakosti žarčenja iz razmerja ugotovimo neznano koncentracijo elementa. Pri aktivacijski analizi pa preiskovano snov obsevamo s hitrimi delci, n. pr. z nevtroni ali gama žarki in tako pretvorimo sestavne elemente v umetne radioaktivne snovi. Po aktivaciji so običajno potrebne kemijske ločbe vsaj v posamezne grupe in naknadna meritev aktivnosti. V nekaterih ugodnih slučajih pa je mogoče radioaktivnost meriti po aktivaciji direktno brez vsakega kemijskega postopka. Ta zadnja možnost je zelo vabljiva za hitre določitve in je našla v metalurgiji uporabo, kot bomo videli pri določevanju kisika. Kisik pa določimo tudi po metodi izotopskega razredčevanja, kar pa ni tako praktično kot aktivacijska analiza. Ker se metalurške zahteve pomikajo proti izredno majhnim koncentracijam onečiščenj, bo aktivacijska analiza v bodočnosti verjetno morala postati zelo dober pripomoček tudi v osnovni črni metalurgiji. Zaenkrat smo še daleč od širše praktične uporabe zaradi težav z izvori žarčenja in težav pri manipulaciji z radioaktivnimi snovmi.

Masna spektroskopija je osnovana na tem, da iz preiskovane snovi najprej napravimo ione, ki jih potem z zelo visoko istosmerno napetostjo v vakuumu pospešimo. Nastali jonski curek pošljemo skozi električno in magnetno polje ter ga tako razstavimo v ione z različnimi masami. Posamezne ionske curke zaznamo elektrometrično. Uklon nam pove vrsto elementa, jakost tako nastalih »črt« pa koncentracijo iskanih ionov. Masno spektrometrijo uporabljajo danes za rutinsko analizo industrijskih plinov, kot detektor pri plinski kromatografiji, monitor za ogljikov monoksid in podobno. Verejtno bi bila masna spektrometrija zelo uporabna tudi za študij ekshalacij, predvsem organskih radikalov, ki nastajajo pri nepopolnem zgorevanju in so težko dostopni drugim analitskim metodam.

Termometrične meritve oz. titracije spremljajo v dobro izoliranem sistemu in z izredno točnim termometrom toplotne spremembe v raztopini pri poteku različnih endotermnih ali eksotermnih reakcij. Metoda kaže določene prednosti za določevanje makro komponent v SM žlindrah in eventualno tudi drugih metalurških žlindrah.

DOLOČEVANJE OGLJIKA IN ŽVEPLA

Določevanje C

Ogljik smo sicer že obravnavali pri dosedanem pregledu, vendar je C tako važen v osnovni črni metalurgiji in ima nekaj tako specifičnih zahtev, da si bomo problematiko njegovega določevanja pogledali še posebej, predvsem s stališč potreb v proizvodnji.

Problematiko, s katero se danes srečujemo pri določevanju C v osnovni črni metalurgiji, bi razdelili na tri dele:

- 1.) velika natančnost določevanja
- 2.) določevanje nizkih koncentracij in
- 3.) velika hitrost določevanja

Po važnosti vpliva na lastnosti in kvaliteto jekla, je C gotovo na prvem mestu. Predpisane meje za količino C v določenih šaržah so zelo ozke, kar zahteva veliko točnost pri določevanju C. Pri vsem tem mislimo na določevanje celokupnega C, kajti določevanje prostega C je v principu isto, le da moramo predtem izvesti popolnoma kemijsko operacijo ločenja, ki je v veliki meri empirična. Direktna okisidacija pri visokih temperaturah v toku kisika in določevanje s tako ekstrakcijo dobljenega vodikovega dvokisa je še vedno osnova najbolj uporabljanih metod določevanja. Znano je staro gravimetrično določevanje in neprimerno hitrejša plinsko volumetrično, ki sta obe dovolj natančni za koncentracije C nad 0,1 %. Sama faza sežiga je praktično ostala ista in so določen napredek vnesle le visokofrekventne peči, ki omogočajo doseganje višjih temperatur ter s tem boljši in hitrejši sežig zlasti pri kvalitetah, ki teže zgorijo. Tudi v tehniki dodatkov za zgorevanje se v principu ni ničesar spremenilo. Velike spremembe pa so v fazi detekcije nastalega ogljikovega dvokisa, spremembe, ki so omogočile večjo natančnost, večjo občutljivost in avtomatizacijo. Od elektrokemičnih detekcij sta do potankosti izdelani in avtomatizirani konduktometrična in kulometrična metoda. Pri konduktometrični metodi vzorec sežgemo v Marsovi peči v toku kisika; iz plina odstranimo žveplove okside z jonskim izmenjevalcem in kisik z ogljikovim dvokisom vodimo v zelo razredčen natrijev lug, kjer se ogljikova kislina veže v karbonat; sprememba v koncentraciji hidroksilnih jonov povzroči vidno spremembo v prevodnosti, ki jo primerjamo s prevodnostjo pri nespremenjeni enaki raztopini v primerjalni konduktometrični celici; razliko v prevodnosti avtomatsko beleži kompenzacijski registrirni

instrument. Na registrirnem instrumentu neposredno odčitamo procent ogljika za dano koncentracijsko območje. Pri kulometričnem načinu detekcije je postopek identičen, le da zmes kisika in ogljikove kisline vodimo v kulometrijsko celico z barijevim perkloratom; pri tem izpade barijev karbonat, kislost raztopine v celici se poveča in jo moramo kompenzirati z dodatkom barijevega hidroksida, katerega poraba je merilo za količino ogljika. Mnogo elegantnejša je nadomestitev barijevega hidroksida s pomočjo delovne platinske elektrode, na kateri ga elektrolitsko regeneriramo in namesto količine barijevega hidroksida merimo po Faradajevem zakonu količino elektrenine, ki je bila potrebna za elektrolizo. Po občutljivosti in točnosti je metoda enakovredna konduktometrični metodi in ima celo nekatere prednosti v pogledu reproducibilnosti in avtomatizacije.

Nadaljnji razvoj je prineslo določevanje na osnovi toplotne prevodnosti in absorpcije v infrardečem delu spektra. Prvotno je bila meritev možna šele po končanem sežigu, kar je vneslo določene težave in senčne strani. Pri prvi tako imenovani katarometrični določitvi vodimo sežigni plin skozi katarometer in merimo neravnovesje na merilnem mostu, kot smo to že videli pri katarometričnem detektorju v plinski kromatografiji. Prav tam smo videli tudi celico za določevanje s pomočjo absorpcije v infrardečem delu spektra; s približno tako celico določujemo tudi ogljikov dvokis v očiščenem zgorevnem plinu in iz velikosti absorpcije sklepamo na količino ogljika v jeklu. Obe metodi nista imeli nobene posebne prednosti, dokler niso uvedli kontinuirnega merjenja med sežigom in avtomatske integracije po času. Pri konstantnem pretoku kisika je površina pod časovno krivuljo proporcionalna količini razvitega ogljikovega dvokisa. To ni povečalo samo hitrosti določevanja, ampak tudi njeno točnost, ki je enakovredna elektro-kemičnim metodam. Močno se širijo tudi kromatografske metode določevanja sežignih plinov. Pri kromatografskih in infrardečih metodah lahko delamo na bazi ogljikovega dioksida ali pa ogljikovega monoksida. Od metod, ki ne delajo na osnovi sežiga, je gotovo na prvem mestu vakuumska optična emisijska spektroskopija — razume se — njena direktna izvedba. Določevanje je hitro in po točnosti tekmuje z ostalimi, zgoraj opisanimi metodami. Nadaljnja prednost tega določevanja je istočasno določevanje tudi drugih važnih sestavin, kot žveplo, P, Mn, Si itd. Pri jeklih s celokupnim ogljikom, večjim od 1,5 %, posebno pa pri grodlju, je treba izredno paziti na pripravo vzorca. Take vzorce moramo zelo hitro hladiti, da se ne izločijo karbidi in prosti ogljik, ki lahko občutno vpliva na natančnost rezultatov.

Zahteve moderne metalurške tehnologije gredo tudi v smeri točnega določevanja zelo majhnih količin ogljika, ker se pojavljajo tudi izdelki z zahtevano koncentracijo ogljika na tretji decimali. Klasične sežigne metode z gravimetričnim in plinsko volumetričnim zaključkom sploh niso segle v to

področje, da o natančnosti sploh ne govorimo. Sežigne metode s konduktometričnim in plinsko kromatografskim ter s kolumetričnim zaključkom pa so dale kemiku v roke orožje, s katerim sorazmerno hitro in natančno določa ogljik tudi v tako nizkih koncentracijskih območjih. Prav tako dobro je to nalogo zmožna opraviti vakuumaska emisijska spektroskopija. Reševanje tega problema z aktivacijsko analizo je še v stadiju raziskave, vendar bo v prihodnosti mogoče igralo važno vlogo.

Tretja najbolj forsirana zahteva pri določevanju ogljika pa je hitrost, ki pri SM pečeh in konverterjih doseže svoj višek, to je prvi hitrostni razred do 3 minute. Za metalurga je važen čas, ki poteče od jemanja vzorca do sporočanja rezultata, zato bomo vse obravnavane čase gledali s tega stališča. Klasične metode uspejo dati rezultat za ogljik v 8 do 10 minutah; konduktometrična, kulometrična in plinskokromatografske metode so z običajno tehniko dela uspele skrajšati čas na 6 do 8 minut. Integracijske IR in katarometrične metode so združile čas sežiga in meritve in tako pridobile še eno do dve minuti. Vakuumaska emisijska spektroskopija zmore pri enostavnejših programih čase od 3 do 5 minut, kar praktično že zadovolji metalurga. Izredno močne indukcijske sežigne peči in tako imenovana »pin« tehnika so do te hitrosti pomagale tudi katarometričnim metodam. »Pin« tehnika obstaja v tem, da ne pripravljamo več klasičnega vzorca, ki ga vrtamo in stružimo ter iz določene zatehte ostružkov napravimo analizo, ampak v tenko cevko iz kremenca, stekla ali porcelana posesamo nekaj taline, ki se tu strdi v paličico premera 3 do 5 mm. To paličico razrežemo na posebnem ločilnem stroju v kratke valje, ki jih po dodatku talila kar cele sežgemo v indukcijski sežigni peči. Pri točnih dimenzijah cevk in dolžini valjev že tako natančno zadenemo težo, da lahko shajamo brez tehtanja, če se ne zahteva večja natančnost; za natančno delo lahko odrezane valje tehtamo in ob upoštevanju teže dosežemo normalne natančnosti. Z omenjenimi pripomočki se že znajdemo nekako na meji med drugim in prvim hitrostnim razredom. Za prehod v prvi hitrostni razred imamo samo tri možnosti, ki vse slone na prenosu določevanja k sami metalurški peči in ki si jih bomo v nadaljnjem kritično ogledali. Prva možnost je že znani karbometer, ki pa kljub veliki izurjenosti in pazljivosti zmore natančnost na 0,05 % C, kar pa je v sodobni metalurgiji že premajhna natančnost. Pri legiranem programu so poleg tega velike težave z vplivom spremljajočih elementov in je treba karbometer skrbno umeriti za vsako vrsto jekla posebej. Drugi način je novejši in znatno hitrejši. Metoda sloni na časovnem snemanju krivulje strjevanja in določitvi temperature likvidusa, ki je v določeni odvisnosti od koncentracije ogljika. Talino zajamemo z zajemalko, hitro pomirimo z Al in vlijemo v keramično posodico z vgrajenim termoelementom Pt-PtRh, ki preko bakrene žice daje signal na temperaturno registrirno napravo. Tako določeno temperaturo moramo korigirati na sprem-

ljajoče elemente. Po podatkih ameriških in nemških železarn je metoda preizkušena na masovnih jeklih in garantira natančnost na 0,02 % C. Celokupno določevanje traja dve minuti. Pri »hladnih« talinah se začne jeklo strjevati že v zajemalki in nastopijo težave; v tem primeru priporočajo zajeti talino kar s keramično posodico. Za legirana jekla način še ni preizkušen, ker je treba sistematsko določiti vpliv spremljajočih elementov na znižanje likvidus temperature.

Tretja možnost je približno pol do eno minuto daljša, je pa točnejša in vsestransko preizkušena. To je katarometrična integracijska meritev CO₂ po sežigu v izredno močni frekvenčni sežigni peči. Metoda uporablja »pin« tehniko in direktno odčitavanje % C na digitalnem voltmetru. Metoda zahteva vso potrebno opremo specialno izurjen in spreten personal pri vsaki peči. V naših prilikah si to še nekoliko težko predstavljamo. Točnost metode je v mejah običajne rutinske analize v laboratoriju.

Pri obravnavanju te problematike na koncu ne moremo mimo, lahko bi rekli veletehnoške rešitve, ki se že uporablja pri pnevmatskih procesih. Metoda je indirektna in sloni na kontinuirnem spremljanju ogljikovih oksidov, ki zapuščajo proces pri pihanju s kisikom. Spremljanje je izvedeno z IR detektorji in integracijo po času vpihanja. Na podlagi podatkov o pretoku kisika, količini ogljikovih oksidov, celokupni količini dodanega ogljika in teži vložka nam kompjuter izračuna količino preostalega ogljika in količino ogljika, ki je zapustil proces. S tem postopkom lahko istočasno kontroliramo učinkovitost vpihanja s kisikom.

Določevanje žvepla

Žveplo običajno obravnavamo skupaj z ogljikom zaradi principialno istih ali zelo sličnih metod določevanja. Zahteve po natančnosti in hitrosti določevanja pri S še zdaleka niso tako hude kot pri ogljiku; ni ga treba ujeti v nekih določenih mejah ampak samo spraviti pod neko maksimalno dovoljeno količino, kjer večje tolerance v določitvi niso važne. Po drugi strani pa je S veliko bolj neprijeten element, ker se vleče skozi celoten postopek pridobivanja grodlja in jekla od rude, koksa, dodatkov in žlindre do goriv, dimnih plinov, grodlja in jekla. V vseh teh materialih je treba S skrbno zasledovati.

Za jeklo in grodelj, posebno pri spremljanju tehnološkega postopka, sta stara gravimetrična metoda preko barijevega sulfata in metoda razvijanja, ki je poleg tega uporabna samo za navadna jekla, veliko prepočasni. Najbolj so v rabi sežigne metode s titrimetričnim zaključkom. Sežigna temperatura je kritična in mora biti najmanj 1400° C, pa še tu dobimo empirične vrednosti, ki jih moramo korigirati. Stehiometrične vrednosti dobimo samo pri postopku »kartuš« in pri visokofrekvenčnem sežigu. Velike težave nam dela nastali ferioksid, ki absorbira žveplove okside; za zmanjšanje teh težav so namesto kisika predlagali zrak. Na-

stali žveplov dioksid vodimo v raztopino in ga po oksidaciji v žvepleno kislino določimo z acidimetrično titracijo ali pa direktno jodometrično. Titrimo lahko z indikatorji ali pa potenciometrično. Analogno ogljikovim metodam so za S razvili podobne konduktometrične in kulometrične metode. Avtomati na teh principih določajo S v 7 do 10 minutah. Razvijajo se tudi plinsko kromatografske, optično absorpcijske in kompleksometrične metode. Pri sežignih metodah dela največje preglavice nujna visoka temperatura, ki jo je težko doseči in držati na običajnih Marsovih pečeh. Najhitrejše in najelegantnejše je določevanje S z vakuumsko optično emisijsko spektroskopijo, ki ga določi obenem z ogljikom in P v treh do petih minutah. Določevanje je natančno in spodnja meja na tretji decimali. Fluorescenca X žarkov za določevanje S v grodlju, jeklu in drugih težkih osnovah ni prikladna zaradi slabe občutljivosti, slabe natančnosti in dolgih integracijskih časov. Aktivacijska analiza zenkrat še ni zrela za praktično delo v obratu in zaenkrat tudi nima nobenih posebnih prednosti.

V rudah, dodatkih in gorivih še vedno prevladuje stara gravimetrična metoda z razklopom ali raztapljanjem. Za hitrejše delo so v rabi sežigne metode z različnimi talili, ki se večinoma zaključijo s klasično volumetrično titracijo ali konduktometrično oz. kulometrično. Fluor in klor pri tem motita in moramo sežigno metodo zaključiti gravimetrično, ali pa odšteti pri volumetriji empirično slepo vrednost. Podobno je tudi pri žlindrah, ki vsebujejo fluor. Ves čas obravnavamo določevanje celokupnega S, ker so posamezne metode za sulfatno in sulfidno S stare poznane klasične gravimetrične metode in metode razvijanja. V tem področju bo imela veliko dela še plinska kromatografija. Pri žlindrah je osnova že toliko lažja in koncentracije S že tako visoka, da se ga da elegantno določiti z metodami fluorescence X žarkov.

V lahkih osnovah, to je v gorivih, kot nafta, mazut, polkoks in koks, je najhitrejša, najelegantnejša in najcenejša metoda za določevanje S fluorescenca X žarkov. Isto velja za metalurške dodatke z lahko osnovo — kot apnenec, dolomit, apno, kremenčevi peski, karburit itd. Na splošno so tudi za te materiale najbolj v rabi sežigne metode z gravimetričnim, volumetričnim, konduktometričnim ali kulometričnim zaključkom. Zelo zanimiva je n. pr. kulometrična mikrometoda za določevanje S — n. pr. v mazutu. Na majhen trak filtrirnega papirja nanese kapljico mazuta in jo stehtamo na torzijski tehtnici; kapljico, ki tehta okrog 5 mg, obesimo s pomočjo papirnatega traku v kremenčevo ali stekleno sežigalno celico, skozi katero struji kisik. Pri zaprti posodici vžgemo trak filtrirnega papirja s pomočjo močnega snopa infrardečih žarkov; papir z mazutom vred zgori, nastali plin z žveplovim dvokisom vred pa vodimo v kulometrijsko celico in ga določimo po običajni kulometrijski metodi. Določevanje traja nekaj minut. Določevanje S kot žveplovega dvokisa v atmosferi

pečī, v dimnih plinih, v delovni in zunanji atmosferi je mogoče določiti tudi z metodami plinske kromatografije, kar smo že obravnavali. Tudi detektorji z IR absorpcijo lahko v teh primerih dajo dobre rezultate.

DOLOČEVANJE PLINOV V KOVINAH

Določevanje kisika

Zanimanje metalurgov za količino kisika, dušika in vodika v jeklu ni novo. Tehnologija prepričavanja s kisikom in tehnologija vakuumске degazacije pa sta izredno zaostri vprašanje plinov v grodlju in jeklu, prva predvsem kisika, druga pa vodika in dušika. Ta pritisk je silil kemika, da je razvil celo vrsto metod in aparaturo za določevanje teh plinov v grodlju in jeklu, še bolj pa v teku tehnološkega procesa izdelave in predelave jekel.

Od vseh treh plinov v času izdelave šarže metalurga najbolj zanimajo koncentracije kisika, ki jih mora dobiti hitro in točno, da po njih določa režim dezoksidacije. Prvotne metode ocenjevanja količine kisika so se omejevale na določanje netopnega Al oksida, neposredno ali po praženju preiskovanega vzorca med Al ploščami. Počasnost in delna topnost nekaterih modifikacij Al oksida je potisnila na stran take metode določevanja. Danes je zadovoljivo določevanje kisika možno na tri načine:

1. s staljenjem v vakuumu ali inertnem plinu,
2. z optično emisijsko spektroskopijo,
3. z aktivacijsko analizo.

Obe prvi metodi bolehata na težavah pri jemanju vzorcev. Udomačila se je tehnika s potopno kokilo in »pin« tehnika, ki jo poznamo že pri hitrem določevanju ogljika. Pri prvi metodi vzorčevanja je težava v tem, da dobimo sorazmerno velik kos, ki ga je potem treba še kovati in mehansko obdelati, tako da je možna določitev kvečjemu v 20 minutah. Vzorcji pri »pin« tehniki pa so pogosto luknjičavi, ker ne smemo pomirjati z Al. Pri jemanju moramo odstranjevati oksidno kožico v zajemalki s pihanjem inertnega plina, n. pr. argona. Smatrajo, da je »pin« tehnika uporabna samo za jekla z izredno nizkim procentom C.

Osnova določevanja kisika z vakuumskim taljenjem je v tem, da vzorec v vakuumu raztalimo v grafitnem lončku; kisik pri tem zgori v ogljikov monoksid, dušik in vodik pa se sprostita v elementarnem stanju. Sproščeni ogljikov monoksid ločimo od ostalih plinov n. pr. s plinsko kromatografijo in ga določimo z IR detektorjem ali katarometrično. Pogosto ogljikov monoksid oksidiramo v dioksid, ki ga laže ločimo, in določimo dioksid na enak način ali pa s kulometrično integracijsko metodo. Pri jeklih z višjim Al in Mn nastopijo težave zaradi prehlapevanja in kondenzacije teh elementov; te težave so odpravili z aparativnimi izboljšavami, kot gretjem odvodnih cevi do rdečega žara in uporabo

močnih črpalk, ki zmanjšajo čas zadrževanja par v odvodih. S to metodo je mogoče določiti kisik v dveh do petih minutah. Lažje so metode s taljenjem v toku inertnega plina n. pr. argona, ker tu ni težav s prehlapevanjem in vakuumsko tehniko. V principu so postopki popolnoma isti. Večje količine Al močno zavlačujejo ekstrakcijo. Ločitev in detekcija je identična z ono pri vakuumskem taljenju. Po hitrosti je ta metoda enakovredna predhodni. Na tej osnovi so razvili tudi zelo hitro in elegantno metodo, ki ekstrahira pline iz vzorca v toku inertnega plina z močnim lokom istosmernega toka ter nastalo plinsko mešanico loči in določi posamezne pline s plinsko kromatografskimi metodami.

Spektrografske metode so zaenkrat še v laboratorijski fazi; delimo pa jih lahko v dve ločeni veji: v prvem primeru je preiskovani vzorec ena elektroda, ki jo vzbujamo navadno z nizkonapetostno iskro. Ta visoko jonizira atome kisika in jih vzbudi, da emitirajo svetlobo v daljnem ultravijoličnem delu spektra. Jakost kisikove jonske črte merimo z metodami direktne spektroskopije. Določitev lahko kombiniramo z določitvijo drugih važnih elementov v vzorcu. Pri drugi spektroskopski metodi raztalimo vzorec v kupi grafitne elektrode z močnim istosmernim lokom v argonski atmosferi. Sproščeni plini se vzbujajo v istem loku, jakost primernih črt pa merimo fotoelektrično z argonovimi črtami kot internim standardom. Pri nekaterih metodah pa pline sproščamo z omenjenim istosmernim lokom, vzbujamo pa jih časovno ločeno z iskrno razelektritvijo. Prvi način tako imenovanega »odprtega« spektroskopskega določevanja ima verjetno večje praktične možnosti za uporabo v produkciji.

Od vseh opisanih metod je najhitrejša analiza kisika v grodlju in jeklu s pomočjo aktivacijske analize. S komercialno aparaturo je mogoče določiti kisik v jeklu celo v eni minuti. Metoda dela brez porušenja vzorca, brez nevarne sekundarne radioaktivnosti, na velikem vzorcu, ki tehta okrog 100 gr, in je zelo specifična za kisik. Od spremljajočih elementov motita samo fluor in bor, ki pa sta redko prisotna, in še to v majhnih količinah, tako da se da njuna motnja upoštevati in odpraviti. Vzorec jekla izpostavimo curku hitrih nevtronov, ki spremeni kisikov atom v nestabilen dušikov izotop. Ko dosežemo ravnomočje, hitro prenesemo vzorec v števno napravo in izmerimo jakost gama žarkov, ki jih dobimo pri pretvorbi dušikovega izotopa v kisik. Jakost tega žarčenja je merilo za količino kisika. Težavo predstavlja pri tej metodi le izvor hitrih nevtronov, ki pa bo moral biti še močnejši, če bomo hoteli uporabljati manjše vzorce in določati nižje koncentracije kisika. Metoda izotopskega razredčevanja, ki je tudi bila izdelana za kisik, je prepočasna in za proizvodnjo ni zanimiva. Kot bomo videli v poglavju o bodočem razvoju, raziskujejo možnosti za določevanje kisika v raztaljenem jeklu s pomočjo kisikove elektrode.

Določevanje dušika

Količina dušika je zelo važna za lastnosti jekla in bo torej prej ali slej tudi pri nas prišla v kemijski atest šarže. V tehnološkem procesu je določevanje dušika važno za kontrolo vakuumske degazacije in na koncu šarže za določitev litja. Dokler pri dušiku zahteve za hitrost določevanja niso velike, je stara kemična metoda po Kjeldahlu še vedno na prvem mestu. Predestilirani amoniak lahko določimo acidimetrično, potenciometrično, konduktometrično ali pa fotometrično. Pri fotometričnih metodah so novi reagenti omogočili zelo veliko občutljivost. Določevanje traja okrog 30 minut in je izredno občutljivo na kontaminacijo z amoniakom, dušikovimi oksidi in organskimi snovmi, ki vsebujejo dušik.

Kompletna ekstrakcija dušika iz jekla s pomočjo vroče ekstrakcije v vakuumu ali nosilnem plinu je velik problem. Stanje so znatno izboljšali z uvedbo različnih pospeševalcev, stalnim menjanjem ekstrakcijskega lončka, s povečanjem površine pri taljenju, bodisi s specialnimi oblikami talilnega lončka, ali pa z mehničnim mešanjem taline. Zaradi izredne stabilnosti nekaterih nitridov je vroča ekstrakcija dušika zelo dolga in traja od 20 do 40 minut. Z zgoraj opisanimi izboljšavami pa so baje ta čas skrajšali celo na 5 minut. Pri vseh teh metodah ekstrahirajo tudi kisik in vodik ter določijo dušik iz razlike med celokupno količino plinov ter vodikom in monoksidom. To vnese v rezultat za dušik veliko napako. Možnost res natančnega in izredno občutljivega določevanja dušika direktnim potom je prinesla šele plinska kromatografija. S to metodo lahko analiziramo pline sproščene pri vroči ekstrakciji, pri elektroliznih metodah in pri taljenju z istosmernim lokom. Zadnja metoda je zelo hitra in elegantna. Emisijsko spektroskopsko določevanje je analogno metodam pri kisiku in obeta lepe možnosti za hitro določevanje. Za izboljšanje metod vroče ekstrakcije so poizkusili različne metode oksidacijskega taljenja z različnimi dodatki. Ta metoda je bila uporabljena tudi za določevanje dušika v žlindrah. Plinsko volumetrijsko določevanje dušika po oksidacijskem razklopu uporabljamo le pri večjih koncentracijah dušika, predvsem pri kislino-netopnih snoveh — npr. ferolegurah, silicijevih jeklih itd. Za ločenje različnih nitridnih faz imamo na razpolago znano metodo raztapljanja v mešanici broma in metil acetata. Železov in manganov nitrid se obenem s kovino topita, v raztopini pa ostanejo stabilni nitridi Al, B, Si, Ti, V itd., ki jih potem mikrokemično ali spektrografskega analiziramo na omenjene kovine in dušik. Z raztapljanjem v koncentriranem lugu lahko ločimo tudi Al nitrid. Metoda je več ali manj empirična in močno zavisi od disperzije nitridov v jeklu.

Določevanje vodika

Vodik pride v jeklo večinoma iz atmosfere vlage, iz vlage in žveplovodika v atmosferi peči, iz vlage in vodika v ferolegurah, iz vodika v surovem železu in iz vlage v dodatkih. Pri višjih temperatu-

rah se topnost vodika v jeklu stopnjuje. Vodik je večinoma raztopljen atomarno v mreži, deloma pa se nahaja molekularno v votlinah. Pri ohlajevanju se nabere, zlasti pri masivnih blokih, v mehurčkih in votlinah ter postane nevaren pri nadaljnji obdelavi jekla. Obenem pa vpliva na mehanske lastnosti jekla. Določevanje vodika med izdelavo šarže zahtevajo redko, pač pa je potrebna čimprejšnja določitev vodika po izpustu šarže, ker po količini vodika določimo nadaljnjo obdelavo jekla v tako imenovanem vodikovem žarjenju.

Metode za določevanje vodika v grodlju in jeklu so relativno dobro obdelane, medtem ko so metode za določevanje vodika v ferolegurah še v stadiju raziskav in se borijo z blaznimi težavami zaradi priprave vzorcev in naknadne sekundarne absorpcije plinov. Zaradi manjše topnosti vodika pri nižjih temperaturah in njegove izredne difuzije je tudi priprava vzorcev za določevanje vodika v grodlju in jeklu težavna in so pogoji določeni pravzaprav na empirijski osnovi. Kvantitativnemu odvzemu vzorcev se približamo le z evakuiranimi in tesno zaprtimi kremenčevimi ali kovinskimi cevkami, ki jih nato prenesemo v laboratorij. Ker so vse te metode težavne, so napravili mednarodni predpis za jemanje litih vzorcev s posebno bakreno kokilo in do podrobnosti opisani način in pogoje jemanja vzorcev za določevanje vodika. Od odlite palice 12 mm in dolžine okrog 10 cm odbijemo z ozirom na metodo primeren kos, ki ga tehtamo in uporabimo za analizo. Vzorec do analize hranimo pri zelo nizki temperaturi, da bi preprečili difuzijo vodika. Pred določitvijo moramo vzorec dobro očistiti oksidne kožice in eventualnih organskih nečistoč, ker bi drugače dobili popolnoma napačne rezultate za vodik. Pogoji za jemanje in pripravo vzorcev so kritični in vsako odstopanje od predpisa ali napake pri litju lahko povzroči velika odstopanja ali celo trivialen rezultat.

Poleg ekstrakcijskih metod, omenjenih pri prejšnjih dveh plinih, lahko za vodik uporabimo tudi ekstrakcijo pri nižji temperaturi, torej brez taljenja. Vodik z majhnimi primesmi ostalih plinov, kvantitativno difundira iz navadnega jekla že pri 680° C, iz legiranega jekla pa pri 1050° C. Ekstrakcijo lahko izvršimo v vakuumu ali pa v primerno očiščenem nosilnem plinu — kot argon ali dušik. Ekstrahirani vodik določimo za manjše natančnosti direktno brez ločitve, za večje natančnosti pa z ločitvijo od ostalih plinov. Direktno meritve izvedemo plinsko volumetrično ali manometrično. Natančnejše so diferenčne metode, ko uporabimo manometrično metodo tudi po oksidaciji vodika v vodo in korigiranju prvotnega volumna s pomočjo diference. Če vodik oksidiramo v vodo, jo lahko vodimo v titrimetrijsko celico in določimo titracijo s Karl-Fischerjevim reagentom. Po drugi metodi pretvorimo vodo v ogljikov dvokis, ki ga določimo kulometrično. Ločitev vodika z žarečo paladijevo cevjo in naknadna manometrična določitev verjetno nima velikih perspektiv zaradi težav z zastrupljanjem paladijeve cevi in nujno, vedno

pogostejšo regeneracijo cevi. Resnično dobro ločitev in natančno določitev omogoča plinska kromatografija, ki se je na tem področju že močno uveljavila. Plinsko kromatografijo uporabljajo tudi pri vakuumskem taljenju s kositrom. V zvezi s plinsko kromatografijo ali brez nje je močno v rabi že znana katarometrična metoda z ekstrakcijo v toku nosilnega plina. Možne so tudi spektroskopske določitve, analogne opisanim pri prejšnjih plinih. Iskrno emisijsko spektroskopsko določevanje je možno izvesti brez zaščitne atmosfere. Določitve vodika v jeklu trajajo pri današnjem stanju analitske tehnike v glavnem od 15 do 40 minut.

DOLOČEVANJE NEMETALNIH VKLJUČKOV

Znano je, da količina in vrsta nemetalnih vključkov občutno vpliva na mehanske lastnosti jekla. Paralelno z vse večjimi zahtevki za kvaliteto jekla in sive litine so ostro postavili tudi vprašanje tako imenovane »čistosti« jekla, ki jo določa količina vključkov. Istočasno pa se ponovno srečamo s tem problemom pri uvajanju modernih metalurških tehnologij. Po njihovi genezi delimo vključke v tri glavne skupine:

1. eksogeni vključki,
2. endogeni vključki in
3. nemetalne suspenzije.

Eksogeni vključki so v glavnem produkti dezoksidacije in nastopajo kot fino dispergirani mikro vključki, ki jih ultra zvok običajno ne zazna. Endogeni vključki imajo svoj izvor v ognjestalnih materialih in so običajno makro vključki, ki jih ultrazvok uspe odkriti. Nemetalne suspenzije pa ne nastanejo pri tehnološkem postopku, ampak pridejo v jeklo s surovinami. Vrsta in količina vključkov lahko močno vplivata na potek nadaljnje mehanske obdelave jekla. Po svoji kemijski sestavi so predvsem karbidi, nitridi, sulfidi in oksidi.

Za preiskavo vključkov v jeklu ločimo dve glavni vrsti metod, in sicer:

1. izolacijo in
2. lokalno analizo.

Izolacijski postopki so osnovani na tem, da nemetalne vključke ločimo od osnovne kovine — tako imenovanega matriksa. Zato imamo na razpolago mehanične, kemične in elektrokemične metode. Novejše mehanične metode slone na ultrazvoku. Za kemično izolacijo pa se poslužujejo kloriranja in bromiranja ali pa selektivnega raztapljanja z različnimi topili — običajno joda ali broma ali mešanic v nevodnem topilu. Najbolj uporabne in uporabljane pa so danes metode elektrolizne izolacije. V primernem elektrolitu in s primerno katodo raztapljajo vzorec jekla z elektrolizo pod kontroliranim potencialom. Kovan in obdelan valjast, ali še bolje, stožčast vzorec obesimo v elektrolit kot anodo in z elektrolizo raztopimo en del matriksa. Neraztopljene oksidne vključke zberemo na dnu elektrolizne posode in na površini preostale

anode, od koder jih odstranimo mehanično, kemično in z ultrazvokom. Da bi se izolirani vključki ne topili anodno ali kemično v elektrolitu, moramo izbrati pravi potencial raztapljanja in skoraj nevtralen elektrolit, ki se med elektrolizo ne sme občutno menjati. Pri izolaciji vključkov nekonduktorjev potencial in geometrija elektrolizne celice ne igrata važne vloge, pri izolaciji vključkov s polprevodniškimi lastnostmi pa je potencial pri raztapljanju izredno važen, posebno če se potencial in polarizacijske sposobnosti matriksa in izolatorjev zelo malo razlikujejo. Posebno velike težave srečamo pri legiranih in visokolegiranih jeklih.

Pri elektrolizi ostanejo poleg karbidov tudi sulfidi, netopni nitridi in oksidi. Za nadaljnjo raziskavo je treba te faze izolata med seboj ločiti, in sicer na kemičen ali fizikalen način. Pri kemičnih postopkih uporabimo različno obstojnost posameznih faz proti določenim kemikalijam. Metoda s topili se uporablja v prvi vrsti za ločitev karbidov od sulfidov. Za ločitev oksidne faze uporabljajo metodo vakuumskega kloriranja, ki po kloriranju odstrani karbide, nitride in sulfide z vakuumsko sublimacijo. Namesto klora poskušajo uporabljati tudi brom, jod in različne halogenske spojine. Pri fizikalnih načinih ločitve pa uporabimo različne lastnosti posameznih faz, kot gostoto, magnetske lastnosti in razlike v površinskih lastnostih. Nadaljnjo razčlenitev vsake faze pa nam da kemična in fizikalna preiskava. Kemična preiskava nam da kemično sestavo izolata s pomočjo mikroanalize, mikrospektrografske analize ali mikroanalize s pomočjo fluorescence X žarkov. Fizikalna preiskava pa vključuje strukturno analizo z X žarki ali elektronskim uklonom ter mikroskopska in elektronsko mikroskopska preiskava vključno mineraloško analizo.

Lokalna analiza za razliko od izolacije določuje vključke »in situ« torej na mestu, kjer se vključki v danem vzorcu nahajajo. Nekaj podobnega je že zasledovanje vključkov na metalografskih obrusih, kjer določujejo njihovo velikost, gostoto, razporeditev, vrsto in podobno. Tehnika jedkanja in kontaktnih reakcij je dala na tem področju zanimive rezultate. Za ugotovitev sestave posameznega vključka, ki je zanimala metalurga, so razvili različne mikrometode. Ena od najstarejših je mehničen odvzem vzorca z mikromanipulatorji. Popolnejše rezultate je dala lokalna spektralna analiza, ki je z različnimi zaslonkami uspela skoncentrirati iskrno razelektritev na površino premera nekaj 10 milimikronov in dobiti emisijske spektre, uporabne za polkvantitativno analizo vključka. V novejšem času je emisijska spektrografija izboljšala ta postopek z lasersko uparitvijo vključka in istočasno iskrno emisijsko spektralno analizo nastalih par; metoda ima nekatere prednosti, njena površinska zmogljivost pa se ni bistveno spremenila. Na vrhu moderne tehnike je v tem pogledu danes prav gotovo mikrosonda, ki sloni na principu analize s fluorescenco X žarkov. Pri teh napravah lahko z magnetnimi lečami fokusiramo curek elek-

tronov tako, da dobimo fluorescenco X žarkov s površine premera in globine enega samega milimikrona. Fluorescentno žarkovje razstavimo v spektrometru X žarkov in po že opisani metodi določimo sestav vključka. S pomočjo premikanja vzorcev ali žarka dobimo lahko profil sestave vzdolž preiskovane linije. Z oscilirajočim žarkom pa lahko dobimo na katodni cevi celo sliko vključka na posamezne sestavine.

Lokalna analiza z mikrosondo ima poleg neverjetnih možnosti tudi senčne strani, in sicer: ne more pod neko minimalno dimenzijo in torej ne doseže zelo majhnih vključkov, ne more določiti lahkih elementov in torej ne more napraviti elementarne analize. Ne daje podatkov o strukturi in drugih fizikalnih lastnostih vključka itd. Tudi izolacija ni brez senčnih strani; tako je npr. topnost vključkov deloma odvisna od površine, to je finoče vključkov, pri izolaciji nastopijo lahko določene kemične in fizikalne spremembe, na izolacijo bistveno vplivajo sestavine matriksa in vključkov in podobno.

Na koncu lahko zaključimo z ugotovitvijo, da so vse te raziskave vključkov usmerjene v glavnem v to, da metalurgu povedo genezo vključkov. Na osnovi teh spoznanj, ki sicer pridejo naknadno, ko je tehnološki proces že zdavnaj končan, bo metalurg lahko priredil ali spremenil svoj tehnološki postopek v smeri zmanjšanja vključkov, torej povečanja čistoče jekla. Zlasti bo moral pri tehnološkem postopku paziti na pline, predvsem vodik, ki je v tesni zvezi z nastankom vključkov. Plini v jeklu pospešujejo tvorbo vključkov, ker rušijo kristalna zrna in v teh kritičnih predelih potem plavajo vključki. Ni torej čudno, da nastopa poznani venec vključkov ravno v predelu med transkristalno in globularno cono. Poleg tega zanimajo metalurga tudi lastnosti vključkov, če so npr. trdi, krhki ali plastični, kar bo vplivalo na zmogljivost jekla za nadaljnjo metalurško predelavo.

Lokalna analiza, konkretno mikrosonda, zaenkrat še ne spada v proizvodnjo grodlja in jekla in naj bi se tozadevne preiskave vršile v okviru raziskav centralno in na nivoju visoke specializacije. Sistematsko zasledovanje vključkov z izolacijo pa se bo moralo prej ali slej udomačiti kot vsakodnevna praksa v laboratorijih, ki spremljajo proizvodnjo grodlja in jekla. Naprave so poceni dostopne in se dajo sukcesivno izpopolnjevati. V primeru s koristjo, se dajo ti izdatki povsem opravičiti. Pri vsem tem pa ne smemo pozabiti, da je to za kemika zelo težka in komplicirana naloga, ki zahteva veliko znanja, izkušenj, spretnosti, potrpežljivosti in časa.

MOKRI KEMIJSKI LABORATORIJ IN NJEGOV POMEN

Zelo pogosto naletimo na mnenje, da po uvedbi avtomatskih ali polavtomatskih modernih metod analize, kot sta npr. optična emisijska spektroskopija in fluorescenca X žarkov, mokri kemijski labo-

ratorij ne bo več potreben. Tako mnenje je popolnoma zmotno in bazira na nepoznavanju kompleksne problematike, ki botruje uvedbi in vzdrževanju omenjenih metod dela. Iz dolgoletnih izkušenj je znano, da dobro uspeva samo tak, z avtomatiko opremljen laboratorij, ki je naslonjen na kvalitetno visok in opremljen mokri laboratorij. Brez tega bi se prvič metode oddaljile od matičnega kemijskega področja in se nujno izrodile, drugič pa v takem laboratoriju ne bi bilo nobenega razvoja in napredka, ki je v prvi stopnji možen le preko mokrih kemijskih metod. Zaradi tega bo tudi v osnovni črni metalurgiji, ki je sicer med najbolj aktualnimi področji za avtomatiko, mokri laboratorij vedno obdržal svojo visoko vrednost in ostal jedro vsega kemijskega dogajanja.

Naloge mokrega kemijskega laboratorija pri proizvodnji grodlja in jekla bi strnili v naslednji preglednici:

1. izdelava standardov in normal,
2. kontrola avtomatskih metod,
3. reševanje spornih analiz,
4. reševanje reklamacij,
5. izvršitev analiz, ki se ne dajo avtomatizirati,
6. izvršitev redkih analiz,
7. izvršitev občasnih analiz,
8. izvršitev specialnih analiz,
9. raziskave in uvajanja,
10. kemijski servis.

Skoraj vse fizikalne in fizikalno kemijske metode so osnovane na predhodni umeritvi, ki zahteva predhodno izdelavo odgovarjajočih standardnih vzorcev. Ti vzorci morajo biti skrbno pripravljene in analizirani po točnih arbitražnih metodah, ker od točnosti standardov zavisi točnost umeritve, od te pa točnost vseh serijskih analiz pri kasnejši avtomatski kontroli. Standarde moramo obvezno analizirati tudi po klasičnih mokrih postopkih. Normale so pravzaprav isto kot standard in morajo biti pripravljene po istem postopku, le da so običajno namenjene vsakodnevni uporabi pri kontroli aparatur, pogojev dela in za kontrolo personala. S tem smo že prišli na vsakodnevno kontrolo avtomatskih in polavtomatskih fizikalnih in fiziko-kemijskih metod, ki je nunja in obvezna. Noben direktni optični spektrometer, noben spektrometer na fluorescenco X žarkov in noben procesni kromatograf ne bo dajal stalno zanesljivih in točnih rezultatov, če ga ne bo redno in sistematsko kontroliral kemik z istimi in osnovnimi tozadevnimi metodami v laboratoriju. Jasno je, da morajo biti analize pri važnejših sporih in reklamacijah kontrolirane z mokrimi kemijskimi arbitražnimi metodami, ki so predpisane in mednarodno priznane. Že pri pregledu kemijske problematike smo videli, da je cela vrsta različnih analiz, ki jih ne moremo vključiti v noben sistem avtomatske in polavtomatske kontrole; take analize so na primer določevanje vlage, žarozgube, pepela, kristalne vode, fero-

oksida, grafitnega ogljika, sulfidnega in sulfatnega žvepla, različnih tehnoloških preiskav in tako dalje. Imamo tudi vrsto analiz, ki prihajajo zelo redko, ali pa analize občasnih vzorcev, katerih število je tako majhno, da se ne izplača uvesti ali celo nabaviti avtomatiko za reševanje teh vprašanj. Specialne analize so po navadi vsaka zase neke vrste majhna raziskava, ki nas postavlja pred popolnoma nove probleme reševanja, ki jih lahko izvedemo le po ustaljenih klasičnih mokrih postopkih in po izhajenih poteh analitične metodike. Proizvodnja je živ organizem, ki se neprestano razvija, uvaja nove tehnološke postopke in s tem postavlja tudi nove zahteve pred kemika. Če hoče kemijski laboratorij slediti takemu razvoju, se mora tudi sam nenehno in pravočasno razvijati s pomočjo uvajanja novih tehnik in novih metod dela in raziskovati na področju svoje problematike. Brez tega bi laboratorij stagniral in odmril. Nazadnje je skoraj vsem obratom vedno potreben kemijski servis, ki rešuje večje in manjše kemijske probleme in vrši kemijske usluge na vseh področjih proizvodnje.

Pod mokrim kemijskim laboratorijem pa ne smemo razumeti le laboratorija prav majhnih dimenzij, opremljenega z najnujnejšo osnovno steklovino in nekaj pripomočki, ampak sodobno in dobro opremljen laboratorij srednjih dimenzij. Ta laboratorij mora obvladati in omogočiti elektro-kemične metode od potenciometrije do polarografije, spektrometrične metode, v bodočnosti morda atomsko absorpcijo, predvsem pa kot enega bistvenih sestavnih delov del za arbitražne analize. Tak laboratorij ni več tovarna analiz, kot nekoč pri klasičnem spremljanju proizvodnje in se ne sme širiti v smer velikega števila analiz, ampak v smer povečevanja asortimana postopkov, večanja natančnosti in novih aparativnih metodik.

ORGANIZACIJSKI PROBLEMI

Preden se na kratko dotaknemo organizacijskih problemov pri vključitvi kemije v proizvodnjo grodlja in jekla, se moramo najprej sporazumeti o terminusu avtomatike. Avtomatika v pravem pomenu besede je proces, ki dela brez neposrednega sodelovanja človeka. Na področju osnovne črne metalurgije je zaenkrat še malo problemov, ki bi se dali rešiti na popoln avtomatski način; nekatere smo srečali npr. pri analizi plinov. Vsa oprema, o kateri smo v glavnem govorili, pa zahteva neposredno sodelovanje človeka in je v svoji osnovi torej polavtomatska. To je zaenkrat še nujno potrebno, ker so problemi tako kompleksni in število spremenljivk tako veliko, da se popolna avtomatika ne bi izplačala. Prav ekonomska ocenitev pa je najosnovnejši kriterij za uvedbo neke nove metode dela in pripadajoče bolj ali manj drage opreme. Stroške za tako opremo je treba čimprej amortizirati, to pa zavisi od stopnje njenega izkoristka. Za dober izkoristek je poleg znanja in materiala potrebna dobra organizacija. Organizacijski problemi

se pojavijo oz. bi se morali pojaviti že znatno pred uvedbo nekega načina dela in nabavo potrebne opreme, s tako imenovano organizacijsko povezo. To je najprej povezava med ekonomistom in metalurgom, nato pa povezava med metalurgom in kemikom, ki bi jo zajeli v naslednjih treh točkah:

1. pravočasna postavitev, obravnava in sporazumna principialna rešitev problematike,

2. soglasna odločitev o nabavi osnovne in spremljajoče opreme in

3. zagotovitev ekonomskih in tehničnih pogojev za izkoriščanje te opreme.

Za povečanje, pocenitev ali poboljšanje proizvodnje bo metalurg poskusil n. pr. uvesti novo tehnologijo. Če bo pri tem rabil kemika, ga mora takoj pritegniti, mu predočiti problematiko, jo z njim obravnavati ter na podlagi možnosti in njegovih predlogov najti z ekonomistom in kemikom principialno rešitev tega dela problematike. Po podrobni proučitvi problematike, konzultacijah in informacijah, bo kemik predlagal nabavo opreme: pri tem pa nikakor ne sme pozabiti tudi spremljajoče opreme, n. pr. priprave vzorcev, izvorov energije, transporta vzorcev in rezultatov, instrumentov za kontrolo in vzdrževanje itd. Ob proučitvi možnosti in stroškov, ki jih prinaša taka oprema po sporazumu o načinu sodelovanja in o razpoložljivih sredstvih pride do odločitve o nabavi predlagane opreme. Vsaka taka oprema pa za uvedbo, nadaljnji obstoj in zagotovitev visokega izkoristka potrebuje določene pogoje, ki jih mora kemik garantirati po zagotovitvi o potrebnem in pravilnem sodelovanju metalurga in po zagotovitvi materialnih sredstev za stroške uvedbe, potrošnega materiala in vzdrževanja celega kompleksa opreme.

Po rešitvi zgoraj omenjenih vprašanj pridemo do organizacije realizacije, ki bi jo strnili v naslednjih 6 točk:

1. priprava personala
2. priprava standardov
3. razmestitev in priprava prostorov
4. razmestitev in priprava opreme
5. izdelava metode in umeritev instrumenta ter
6. organizacija dela.

Pri pripravi personala moramo najprej določiti in usposobiti vodstvo novega področja in preko njega osnovno skupino, ki bo delala na pripravi, vzdrževanju opreme, izdelavi metode, umeritvi instrumenta in organizaciji dela. Tu je poleg kemikov mišljena tudi elektronika ter električno in strojno vzdrževanje vseh naprav. Ta osnovna skupina bo prva faza priprave personala, v drugi fazi pa bomo izbrali, izučili in izvežbali glavno skupino, ki bo potem delala na tekočem delu. Jasno je, da pri personalu ne smemo pozabiti na jemanje in pripravo vzorcev, ki je, kot smo videli, bistvena. V metalurškem obratu je treba pripraviti in uvežbati metode jemanja vzorca, na kemijski strani pa pripravo vzorca.

Priprava standardov je običajno ena od velikih in težkih nalog. Te naloge ne moremo obiti ali zreducirati, kajti vse nadaljnje delo, posebno pa natančnost analiz bi zavisela od natančnosti umeritve, ki jo poleg reproducibilnosti aparature in metode določa točnost umeritvenih standardov. Za izdelavo standardov so potrebni arbitražni ali odgovarjajoči mokri ali zelo točni postopki kemijske analize, na tem področju uvežban personal ter pravilno izbran in pripravljen material za izdelavo standardov. Postopek jemanja in priprave vzorca, torej tudi standarda, mora biti identičen s postopkom pri kasnejši kontroli tehnološkega procesa ali surovin.

Vsaka oprema zahteva določen prostor, ki mora biti primerno pripravljen in opremljen za montažo naprav, njihovo pravilno in varno delovanje in potrebno hitrost dela. Prostori morajo biti logično razvrščeni, da ni nepotrebnih transportov in zastojev med posameznimi operacijami kontrolnega postopka, kar v prvi vrsti narekuje zahtevana hitrost kontrole, nato pa še čim večji in ekonomičnejši izkoristek naprav, personala in materiala.

Problemom, ki smo jih navedli pri razmestitvi prostorov, naj bi se v vsakem prostoru še podrobneje približala razmestitev opreme. Tudi ta mora logično slediti postopkom in omogočiti predvsem pravilno delo in hitrost. Vso opremo moramo pravilno pripraviti in montirati, če hočemo doseči pogoje pravilnega delovanja, reproducibilnosti meritev in neprekinjenega dela.

O izdelavi metodike meritev smo pravzaprav začeli govoriti že pri jemanju in pripravi vzorca. V izdelavo metode za določen način kemijske kontrole spada že podrobna izdelava načina jemanja in priprave vzorca, metodika meritve in metodika izračunavanja rezultata. Z ozirom na kompleksnost običajnih programov je to zelo velika in težavna naloga. Ko razpolagamo z osnovno skupino personala, izdelano metodiko in standardi, lahko pristopimo k umeritvi instrumenta. Umeritev mora biti izvedena vsestransko, skrbno in do podrobnosti. Po doseženi zaželeni občutljivosti, koncentracijskem območju, reproducibilnosti in natančnosti, moramo vse meritve velikokrat ponoviti, da lahko dosežene rezultate statistično vrednotimo, izračunamo natančnost umeritve ter jo nadaljujemo ali pa zaključimo. To nam pomaga iskati tudi različne vire napak in jih odstranjevati. V umeritev spada tudi izdelava krivulj, tabel ali izračunov za korekture. Pri izdelavi metode in umeritve instrumenta ne smemo pozabiti, da postopki kontrole, ki omogočajo hitro avtomatsko delo, niso absolutni, ampak zavise od osnove in spremljajočih elementov. To dejstvo zahteva veliko število standardov, vsestranski študij metode in umeritev za vse vrste materialov, ki naj bi jih kontrolirali. Ker torej ni univerzalnosti in nam instrumenti dajo le tisto, kar smo vanje vložili, je tu potrebno dolgotrajno ogromno delo, za katerega je tudi potreben določen čas. S tem problemom se ponovno vrnemo na-

zaj na pravočasno organizacijo povezave in organizacijo realizacije.

Metalurg zahteva hitro in natančno kontrolo; ti dve zahtevi sta navadno antipodni. Nasprotje naj bi omilila organizacija dela, ki naj bi pri hitrem delu dala bistvenim operacijam še toliko časa, da bi jih lahko izvedli dovolj natančno. Vse operacije od jemanja vzorca do javljanja rezultata so tesno povezane med seboj in se morajo med seboj ujemati — kot npr. zobata kolesca v nekem mehanizmu. Če teče eno kolesce počasneje, mora cel mehanizem teči počasneje. Prav tako je tudi pri metodah hitre kemijske kontrole. Organizacija dela mora predvsem odpraviti tako imenovane mrtve čase med posameznimi operacijami, kajti operacije lahko skrajša samo metodika. Organizacija dela pa mora poskrbeti tudi sigurnost kontrole. Omenjeni načini kontrole so, kot smo rekli, zavisna vrsta zobatih kolesc; če se eno kolesce ustavi, se ustavi celoten mehanizem. Vse operacije morajo biti torej dobro opremljene, dobro pripravljene in dobro vzdrževane. Treba je uvesti stalno kontrolo rezultatov, instrumentov, naprav za pripravo vzorca, personala, pogojev dela itd. V primeru okvar mora biti na razpolago hitro, pripravljeno in opremljeno vzdrževanje na vseh potrebnih področjih. V organizaciji dela spada tudi način obveščevanja in dokumentacije.

V izogib kasnejšim nesporazumom moramo ponovno poudariti, da imajo aparature za hitro spremljanje tehnološkega postopka po pravih fiksen program. Ta program je vgrajen, umerjen, in to za predviden asortiman materialov. Čim se pojavi nov material, lahko napravimo veliko napako in škodo, če ga avtomatsko kontroliramo po danem programu. Vsako novo kvaliteto npr. je treba prej pregledati, jo empirično preizkusiti v predloženem programu in po potrebi napraviti posebno umeritev za to novo kvaliteto. Ker so za to potrebni standardi, ponovna obravnavna metode, številne meritve in izračunavanja, ki so med tekočim delom še posebno otežkočena, potrebuje kemik za to precej časa. Pri prevzemanju naročil in uvedbi novih kvalitete v tehnologiji je treba torej pravočasno obvestiti kemika in se pogovoriti o reševanju nastale problematike. V nasprotnem primeru kemik ne more odgovarjati za pravilno in hitro izvršitev kontrole v omenjenem primeru.

Pri nabavi, montaži in uporabi avtomatskih naprav, ki kontrolirajo kemijske parametre v metalurških in energetskih obratih, pa se redno pojavi še problem kompetence. Zaradi lokacije in nameena izbirajo, nabavljajo in vzdržujejo tako opremo obrati sami. To je povsem zgrešeno, ker taka naprava dela pravilno le, če stalno kontroliramo nje rezultate. Ker imamo opravka s kemijskimi parametri, ima to možnost edino le kemik z drugimi metodami kemijske analize. V teh napravah so res elektronski, električni in mehanski deli, o vzdrževanju katerih pa se je treba posebej pogovoriti, ker je to posebna, zelo ozka specializacija takih področij v kemijske namene.

SMERI BODOČEGA RAZVOJA

Ako pregledamo napore zadnjega desetletja za izboljšanje kemijske kontrole v proizvodnji grodlja in jekla in vse metode, ki so jih v ta namen razvijali, lahko zasledimo 2 plasti:

1. ločena kemijska kontrola in
2. vključena kemijska kontrola.

Ločeno kemijsko kontrolo smo imenovali tako zato, ker poteka ločeno od tehnološkega procesa. V procesu vzamemo vzorec, ga pošljemo v laboratorij in od tam dobimo rezultat. Ločeno kemijsko kontrolo bi lahko imenovali tudi kontrolo z jemanjem vzorca, ker je osnovana na tem, da vzamemo reprezentativni vzorec in na podlagi njegove sestave sklepamo na sestavo mase — npr. taline v proizvodnji. Ta vrsta kontrole razvija svojo hitrost z razvojem metod priprave vzorca, z razvojem aparativne tehnike in razvojem interpretacije rezultatov. Na prvem področju skušajo skrajšati čas priprave vzorca z njeno poenostavitvijo in čim večjo mehanizacijo. Pri razvoju aparativne tehnike gradijo paralelno integracijske aparate, prirejene vsakemu programu posebej, uporabljajo visoke moči vzbujanja in čim občutljivejše detektorje, da bi zmanjšali integracijske čase. Pri konstrukciji aparatur in izbiri programa že upoštevajo motnje in jih skušajo vnaprej odstraniti. Izračun, interpretacija in javljanje rezultatov se razvija v smeri avtomatike, npr. kompjuterjev, ki, upoštevajoč vse spremljivke, sproti in hitro računajo potrebne vrednosti in dajo izdelan dokončen rezultat. Razvijajo tudi naprave, kjer je kompjuter avtomatsko vezan na sisteme za javljanje rezultatov — npr. semaforje, ki sproti prenašajo k metalurškemu agregatu dobljene rezultate.

Ločena kemijska kontrola se še vedno v pretežni meri razvija v smeri izpopolnjevanja metod vakuumske optične emisijske spektroskopije, fluorescenca X žarkov in plinske kromatografije. Poleg hitrosti razvija njihovo občutljivost in natančnost, da bi uspela točneje določiti nekatere elemente pri nižjih koncentracijah kot danes in da bi bila sposobna natančno določevati sledove primesi v surovinah, produktih in med potekom tehnološkega procesa. Vsaka metoda zase se razvija v smeri razširitve programa, torej povečanih možnosti. Optična emisijska spektroskopija se razvija v smeri določevanja kisika, dušika in vodika v kovinskih vzorcih, v smeri manjše odvisnosti od pogojev dela in v smeri kompjuterske interpretacije. Fluorescenca X žarkov poizkuša razširiti svoje področje na lažje elemente in že poskuša v programe vključiti še Na, F, kar bo važno zlasti za analizo žlindre. Prav tako poizkuša fluorescenca X žarkov povečati svojo občutljivost in se preseliti z mejo določevanja za eden do dva velikostna razreda navzdol. Tudi fluorescenca X žarkov uvaja kompjutersko interpretacijo rezultatov, kar je tu še važnejše zaradi bolj kompliciranega in daljšega izračunavanja.

Plinska kromatografija se razvija zlasti na področju določevanja nizkih količin dušika, kisika in vodika v jeklu po ekstrakciji v loku istosmernege toka. Važna smer njenega razvoja je tudi analiza atmosfer v metalurških pečeh med procesom proizvodnje. Večji del področja plinske kromatografije pa je že v drugi stopnji kontrole. Pri ločeni kontroli je v zadnjih desetih letih mnogo publikacij na razvijanju metod z nevtronsko aktivacijo in metod atomske absorpcije. Kot smo videli, ti problemi še niso povsem izkristalizirani in bodo mogoče v prihodnjih letih dali neko jasnejšo sliko o uporabnosti in prednostih. Zaenkrat je realnejši in jasnejši razvoj na nekaterih posameznih primerih.

Vključena kemijska kontrola pa je dobila svoje ime po tem, ker je vključena v samo verigo metalurškega procesa. Ta plast kontrole je pravzaprav nadaljevanje razvoja ločene kemijske kontrole. Ta kontrola, ki ne potrebuje jemanja in priprave vzorca, naj bi metalurgu kontinuirno kazala kemijski sestav taline, žlindre in atmosfer v peči ter mu tako omogočila popolnoma obvladati tehnološki proces. Na drugi strani naj bi mu taka kontrola dala kontinuirne podatke o gorivu in njegovi pravilni izrabi. Pretežni del razvoja na tem področju gre danes v tri smeri: spektrografsko smer, elektrokemijsko smer in plinsko kromatografsko smer. V spektrografski smeri so skušali snemati spektre obločnega plamena v elektropeči, potopiti vhod spektrometra v talino ali pa talino vzbujati z laserjem. Od vseh treh možnosti ima izgled na uspeh morda metoda z laserskim vzbujanjem in postavitvijo spektrometra v dovod kisika. Pri talini so ogromne težave z absorpcijo spektralnih črt, z reprezentativnostjo taline na mestu vzbujanja, z visokimi temperaturami in vakuumom, ker bi bili potrebni vakuumski instrumenti. Pri analizi žlindre so problemi nekoliko milejši, vendar so težave z majhno prevodnostjo žlindre. Fluorescenca X žarkov razvija kontinuirno zasledovanje žvepla in sledov nekaterih kovin v tekočih gorivih.

Po dosedanjih podatkih ima verjetno elektrokemijska smer nekoliko več upanja. Razvoj sloni na principu koncentracijskih celic, to je posebnih elektrod, ki segajo v talino, žlindro in atmosfero v peči, in pokažejo določene potencialne razlike pri spremembah koncentracije določenih elementov v omenjenih fazah. Primer take elektrode je n. pr. cirkonijev oksimeter. Cirkonijev oksid je selektivno propusten za kisik. Če imamo v cevki iz cirkonijevega oksida znano mešanico plina in platinsko elektrodo, zunaj cevke iz cirkonijevega oksida pa drugo platinsko elektrodo in isto mešanico plina, med tema elektrodama ne bo nobene potencialne diference. Kakor hitro se koncentracija kisika okrog cevke iz cirkonijevega oksida poveča, bo kisik migriral v cevko, odvil notranji platinski elektrodi elektrone in se spremenil v jon. Na ta način bo nastala potencialna diferenca, ki zavisi od razlik tlakov, kisika znotraj in zunaj cevke iz cirkonijevega oksida. Če poznamo parcialni tlak

kisika znotraj oksimetra, lahko z njim določimo parcialni tlak kisika zunaj. Na tej osnovi se razvijajo tudi druge elektrode, n. pr. za bazičnost žlindre, kar pa je za pogoje v osnovni črni metalurgiji še vedno v stadiju raziskave in bo možno šele takrat, ko bo gotova metodika in ko bodo odkriti materiali, ki bodo vzdržali kot sonda v talini, žlindri in atmosferi. Tudi pri takih materialih verjetno ne bo možna kontinuirna kontrola ampak punktiranje, ki smo ga že srečali pri plinski kromatografiji, punktiranje, podobno merjenju temperature taline v metalurških pečeh. Elektrokemična smer pa se udeležuje tudi na lažjih področjih, kot je kontinuirno zasledovanje vode v tekočih gorivih, določevanje vlažnosti plinov, določevanje vlažnosti zasipa in drugih surovin, s kontrolo hladilne vode in podobno. Kontrola plinske faze ima pri vključenih kemijski kontroli iz razumljivih razlogov še največ uspeha. Kot smo že omenili, se tu še nadalje razvijajo metode punktiranja s plinsko kromatografijo, razvoj samodejnih detektorjev za posamezne komponente v gorivih, dimnih plinih in atmosferah peči. Razvoj takih detektorjev gre tudi v smer popolnoma avtomatske regulacije dodajanja — n. pr. goriv. Take naprave nam v kisikovi tehnologiji danes že dajejo s kompjuterjem pregled nad količino ogljika, kisika, železovih oksidov in ostalih komponent v plinski fazi.

Bodoči razvoj kemije v črni metalurgiji bo moral nujno kreniti tudi v smer identifikacije in določanja kemijskih spojin, v katerih so vezani določeni elementi, in v smer določanja strukture teh spojin. Ti zahtevki niso novi in jih srečujemo že pri zahtevi določevanja železovega oksida, kalcijevega karbida, grafitnega ogljika, raznih oblik žvepla, pri raziskavah izolotov in podobno. Te podatke bo metalurg nujno potreboval za izpopolnitev poznavanja svojega produkta in procesa.

ZAKLJUČEK

Ako pogledamo dimenzije, program in problematiko naših jugoslovanskih železarn in pretehtamo njihove kemijske potrebe, pridemo do zaključka, da bi se prav vsem našim železarnam izplačala uvedba moderne kemijske kontrole v nam primernih dimenzijah. Vse železarne imajo zadostno število vzorcev, tehnologijo hitrejšo od kemijske kontrole, relativno drago in nepopolno kemijsko kontrolo in zelo heterogene izvore surovin, v tehnologiji pa zadostne možnosti za hitro amortizacijo sorazmerno visokih stroškov take opreme. Mimo tega pa bo ekonomska in tehnološka tekma itak prisilila železarne za uvedbo takih metod kemijske kontrole. Nujna je pocenitev proizvodnje,boljšanje kvalitet, zaostritev vprašanja čistosti surovin in tozadevna preusmeritev nabave. Naloga vseh nas je in bo, da ustvarimo pogoje za uvedbo in smotrno izkoriščanje teh metod.

Že iz obravnavanja posameznih področij je postalo očitno, da bi vsaka naša železarna potre-

bovala močan in dobro opremljen mokri kemijski laboratorij, strokovno usposobljeno močno in zelo dobro opremljeno pripravo vzorcev, laboratorij za reševanje energetske vzdrževalnih problemov, vakuumsko optično emisijsko spektroskopijo, fluorescenco X žarkov, laboratorijsko in procesno plinsko kromatografijo, stiloskopijo, opremo za določevanje plinov v jeklu in eventualno opremo za določevanje vključkov. Vakuumska optična emisijska spektroskopija naj bi imela težišče na analizi grodlja, jekla ter na določevanju oligoelementov v ferolegurah in čistih metalih, rudah, žlindrah i. p. Fluorescenco X žarkov naj bi v prvi vrsti reševala hitro analizo žlindre v spremljanju tehnološkega postopka, makro sestav rude, sintra, zasipa in ferolegur ter nečistoč v polkoku, koku, mazutu in nafti. Tam, kjer je potrebna še hitrejša določitev ogljika — n. pr. pri SM pečeh, naj bi uvedli kontrolo z visokofrekvenčnim sežigom in katarometrično integracijsko meritev s »pin« tehniko dela. Stiloskopija naj bi v prvi vrsti služila sortiranju vložka, kontroli čistosti Al za dezoksidacijo in pomiritev ter za identifikacijo ferolegur. Laboratorijska plinska kromatografija naj bi nadomestila vse dosedanje analize plinov. Tam, kjer zahteva to tehnološki proces, naj bi se v drugi fazi uvedla tudi plinska kromatografija. V osnovni črni metalurgiji velja to predvsem za plavžni plin, zemeljski plin in njegove mešanice, dimne pline, morda atmosfere v pečeh in pri kontroli kisika. Na mestih, nevarnih za zastrupitev ali eksplozijo, naj bi plinska kromatografija dala alarmne detektorje. Jasno, da so naprave za določevanje plinov v jeklu že sedaj nujne, vendar je razvoj še vedno v teku, mnjenja tako deljena in težave tolikšne, da je nemogoče dati kakršenkoli siguren nasvet za nabavo te opreme. V kolikor bi sčasoma omogočili tudi kontrolo vključkov na podlagi izolacijskih metod, kar tudi še ni popolnoma razčiščeno področje, bo verjetno treba pritegniti tudi spektrofotografijo ali dvokanalni spektrometer za fluorescenco X žarkov. Pri tem pa se mora nemoteno razvijati in izpopolnjevati mokri kemijski laboratorij, da bi bil sposoben vsej gornji opremi vdihniti življenje.

Literatura

- HANDBUCH FÜR DAS EISENHÜTTENLABORATORIUM
Band 2, 1966, Verlag Stahleisen, Düsseldorf
- HANDBUCH FÜR DAS EISENHÜTTENLABORATORIUM
Band 1, 1960, Verlag Stahleisen, Düsseldorf
- HANDBUCH FÜR DAS EISENHÜTTENLABORATORIUM
Band 3, 1956, Verlag Stahleisen, Düsseldorf
- 1967 BOOK OF ASTM STANDARDS
Part 32 Chemical Analysis of Metals, Sampling and Analysis of Metal Bearing ores, American Society for Testing and Material 1967
- O. G. Koch; G. A. Koch-Dedic: HANDBUCH DER SPURENANALYSE
Springer Verlag, Berlin 1964
- W. Koch: METALLKUNDLICHE ANALYSE
Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1965
- METHODS FOR EMISSION SPECTROCHEMICAL ANALYSIS
ASTM Committee E-2, American Society for Testing and Material 1964
- G. L. Clark: THE ENCYCLOPEDIA OF SPECTROSCOPY
Reinhold Publishing Corporation, New York 1960
- I. M. Kolthoff, P. J. Elving: TREATISE ON ANALYTICAL CHEMISTRY
Interscience Publishers New York
- W. Foerst: ULLMANN'S ENCYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEM CHEMIE
Band 2/1, Urban, Schwarzenberg, München-Berlin, 1961
- G. W. Ewing: INSTRUMENTAL METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS,
Mc Graw Hill Book Company, Inc. New York, 1960
- P. Delahay: INSTRUMENTAL ANALYSIS
The Macmillan Company, New York 1957
- CONSTITUENT ELEMENTS IN STEEL AND CAST IRON,
London and Scandinavian Metallurgical Co Ltd., 1961
- O. P. Botschkowa, J. J. Schreider: SPEKTRALANALYSE VON GASGEMISCHEN
Akademie — Verlag, Berlin 1960
- K. Abresch, I. Classen: COULOMETRIC ANALYSIS
Chapman and Hall, London 1961
- THE DETERMINATION OF GASES IN METALS
Special Report No. 68, The Iron and Steel Institute, London 1960
- J. Hengstenberg, B. Sturm, O. Winkler: MESSEN UND REGELN IN DER CHEMISCHEN TECHNIK
Springer Verlag, Berlin 1957
- G. Schwarzenbach: DIE KOMPLEKSOMETRISCHE TITRATION,
Die chemische Analyse Bd. 45 Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960
- A. M. Samarin: STALEPLAVIL'NOE PROIZVODSTVO,
Tom I. II. Metallurgija Moskva 1964
- H. S. Sventickii: VIZUAL'NJE METODY EMISSIONNOGO SPEKTRAL'NOGO ANALIZA
Gos. izd. fiziko-matematičeskoj literatury, Moskva 1961
- K. B. Wiberg: COMPUTER PROGRAMMING FOR CHEMISTS
W. A. Benjamin, Inc. New York 1965
- L. I. Topalov, A. B. Šajević, S. B. Subina: SPEKTRAL'NYI ANALIZ FEROSPLAVOV,
Metallurgizdat 1962
- P. Dickens: ZEITSCHRIFT FÜR ANAL. CHEMIE
Band 222, 2, s 83, (1966)
- P. H. Sholes: Zeitschrift für Anal. Chemie
Band 222, 2, s 162 (1966)
- E. Lassner: Zeitschrift für Anal. Chemie
Band 222, 2, s 170 (1966)
- A. Ferhardt, Th. Kraus, M. G. Froberg: Zeitschrift für Anal. Chemie,
Band 222, 2, s 252 (1966)
- C. E. A. Shanahan: Steel Times
Annual Review and Centenary Number, October 1966, s 223
- Anal. Chem. 36, No 11, October 1964, Report for Analytical Chemists s. 27 a
- I. F. Losev, A. N. Smagunova, J. I. Staheev: Zavodskaja Laboratorija XXX, 4, s. 420 (1964)
- G. Lanfranco: La metallurgia italiana u. 8, Co 1 (1967)
- Stahl u. Eisen 87, 9, s. 512 (1967)
- Stahl u. Eisen 86, 10, s. 598 (1966)
- Stahl u. Eisen 86, 3, s. 167 (1966)
- Stahl u. Eisen 86, 2, s. 106 (1966)

35. Stahl u. Eisen 86, 15, s. 985 (1966)
36. Stahl u. Eisen 86, 25, s. 1688 (1966)
37. Stahl u. Eisen 87, 7, s. 395 (1967)
38. Stahl u. Eisen 87, 13, s. 804 (1967)
39. Stahl u. Eisen 86, 17, s. 1096 (1966)
40. G. Jecko, B. Reynaud: *Revue de Metallurgie* 64, No. 7—8 s. 681 (1967)

41. W. Slavin: *Applied Spectroscopy* 20, 5, s. 281 (1966)
42. *Anal. Chem.* 39, No. 5 s. 92 R (1967)
43. Verein Deutscher Eisenhüttenleute: *Die analytische Chemie in der erzeugenden und verarbeitenden Hüttenindustrie*, Verlag Stahleisen Düsseldorf 1968
44. Fischer, Förster, Zimmermann: *Gasbestimmung in Eisen und Stahl*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie — Leipzig 1968

ZUSAMMENFASSUNG

Es ist Übersicht der chemischen Problematik in der basischen Schwarzen Metallurgie gegeben. Die Problematik der chemischen Kontrolle ist mit Rücksicht auf den Zweck, auf die verlangte Genauigkeit, die nötige Analysengeschwindigkeit auf die Materialsorten und die verschiedenen Konzentrationsbereiche unterteilt. Es sind einige Hauptprobleme der Probennahme und der Probenvorbereitung auf diesem Gebiet angedeutet. Nach einem kurzen Überblick über die Entwicklung der Lösung dieser Problematik und seiner kritischen Betrachtung kommen wir bis zu den ganz extremen Verlangungen vor welche der Chemiker durch die rasche Entwicklung der Metallurgie gestellt wird.

Für die Lösung oben genannter Probleme dient heute dem Chemiker in erster Linie die optische Emissionsspektroskopie mit seinen drei Zweigen: der Spektrographie, Stilloskopie und besonders der direkten Spektroskopie. Die Grundprinzipie, Möglichkeiten und die Anwendbarkeit der einzelnen Methoden in der Schwarzen Metallurgie sind gezeigt.

Als zweite vielversprechende Methode auf dem Gebiet der analytischen Chemie ist die Fluoreszenz der X-Strahlen. Auch hier sind die Grundbegriffe die grundsätzlichen Apparate, die Arbeitstechnik und die Anwendbarkeit dieser Methoden angegeben. Die Vorteile dieser Methoden oder der optischen Emissionsspektroskopie auf den einzelnen Gebieten sind angedeutet.

Indem die Analyse der festen Stoffe mit den erwähnten Methoden ziemlich gut gelöst ist, ist die Kontrolle der

gasigen Stoffe dieser nicht nachgekommen. Auf diesem Gebiet ist besonders vielversprechend die Gaskromatographie.

Das eigentliche Wesen dieser Methode, die Apparaturen und prinzipiellen Möglichkeiten zeigen ganz klar, dass diese Methode einen wesentlichen Fortschritt in der Kontrolle der Brennstoffe, der Abgase, der Schutzgase, der Ofenatmosphäre und der Gase in den Metallen bedeutet.

In kurzen sind auch andere physikalisch-chemische Methoden beschrieben und deren jetzige und künftige Anwendung auf dem Gebiet der schwarzen Metallurgie. Im einzelnen ist das äußerst wichtige Gebiet der Kohlenstoff und Schwefelbestimmung und die Möglichkeit deren schnellen Bestimmung beschrieben.

Weiter sind die Methoden für die Bestimmung der Gase in Metallen Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff zergliedert und der heutige Zustand dieser Problematik dargelegt.

Auf die gleiche Art ist auch der gegenwärtige Stand der Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse im Eisen und Stahl beschrieben. Die Möglichkeiten und Vorteile der Einschlussisolierung sind gegeben.

Zuletzt ist noch die Wichtigkeit des nassen Chemischen Laboratoriums und seiner Aufgaben erläutert. Eng verbunden mit der ganzen chemischen Problematik sind die organisatorischen Probleme in unseren Verhältnissen. Dieser Überblick ist mit einer kurzen Schilderung der künftigen Entwicklung der chemischen Kontrolle in der basischen Schwarzmetallurgie beendet.

SUMMARY

A review of chemical problems in the basic ferrous metallurgy is given. Problems connected with chemical control can be divided into groups due to its purpose, demanded accuracy, necessary rapidity, material types, and concentration regions of analysed components. The basic problems of sampling and sample preparation are indicated. A short review of development in solving these problems and its critical estimation gives the extreme demands which have to be solved by a chemist in this direction of modern metallurgy development.

The first basic tool for chemist in solving the upper problems is optical emissivity spectroscopy with its three branches: spectrography, stilloscopy and, essentially, direct spectroscopy. Basic principles, possibilities and applicability of single methods in the field of basic ferrous metallurgy are described.

The second most promising method in this field is X-ray fluorescence. Also here principles, basic types of apparatuses, working technics and applicability of the method in the discussed domain are explained. Advantages of this method or optical emissivity spectroscopy in single fields of application are shown.

While analytically of solid materials is reasonably solved by the described methods, the control of gas phases is still far behind. In this field, undoubtedly, methods of gas chromatography are very promising, both laboratory and

process ones. Principles of the method, apparatuses, and principal possibilities evidently show that this method brought an essential progress in control of fuels, of waste gases, of protective atmospheres, of atmospheres in metallurgical aggregates, and of gases in metals.

Also other physico-chemical methods are shortly described and their present and eventual future applicability in the field of basic ferrous metallurgy is discussed. Extremely important determination of carbon and sulphur, and comparative methods especially of their rapid determination are also dealt with. Methods for determination of gases in metals, including oxygen, nitrogen, and hydrogen, are analyzed, and the present state of these problems is presented.

Equally also present state in the field of determination of non-metallic inclusions in iron and steel is analyzed. Possibilities and advantages of isolation methods and methods with local analysis are shown.

Finally, the importance of wet chemical laboratory is presented, of its tasks and development. Chemical problems are closely related to the problems of organizing with a special respect to our circumstances. The review is closed with a short description of eventual direction of future development in chemical control in the basic ferrous metallurgy.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведен обзор химических проблем в основной чёрной металлургии. Проблем химического контроля разделен: в соответствии его назначения, требуемой точности, необходимой быстроты анализа, в зависимости от сортов материала и области концентрации определяемых компонент. Приведены главные проблемы приёма и приготовления образцов в этой области. После короткого обзора развития решений этих проблем рассмотрены экстремные требования которая современная металлургия предоставляет химику. Первое основное средство к решению этой проблемы дает химику оптическая эмиссионная спектроскопия с своими тремя отраслями: спектрографии, стилокопии и, в особенности, непосредственной спектроскопии. Рассмотрены основные принципы, возможности и употребительность отдельных методов в этой области основной чёрной металлургии. Следующий наиболее обещающий метод в этой области занимает флуоресценция с лучами X. Здесь также поданы основы, наведены типы приборов, техника работ и употребительность методов в рассмотренной области. Указано на преимущество употребления этой методики т. е. оптической эмиссионной спектроскопии в отдельных областях применения. В то время как аналитика твердых веществ с упомянутыми методами хорошо разрешена, контроль газовых фаз находится в запоздании. Без сомнения в этой области много обещает

метод газовой хроматографии, либо лабораторный, либо в процессе.

Указанные основы методики, взятые приборы и принципиальная возможности подтверждают, что этот метод внес существенный прогресс в контроль горив, дымовых газов, предохранительных атмосфер, также атмосфер в металлургических агрегатах и в контроль количества газов в металах.

Коротко рассмотрены также остальные физикохимические методы и ихная теперешняя и, возможно, будущая употребительность в области основной чёрной металлургии. В особенности рассмотрено определение углерода и серы и сравнены возможности экспрессанализа этих элементов. Разложены методы определения газов в металах, включая кислород, азот и водород и указано на теперешнее положение этой проблемы. Также разложено положение в области определения неметаллических включений в чугуне и стали. Указано на возможности и преимущества метода изоляции и метода локального анализа. В конце статьи освещено значение мокрой химической лаборатории, её задач и развития. Со всеми химическими проблемами тесно связаны организационные проблемы при чём взяты в обзор наши условия. Статья закончена с коротким описанием направления дальнейшего развития химического контроля в основной чёрной металлургии.