



JEAN-MARC BÖHLEN, RAVI YELLEPEDDI, THERMO FISHER SCIENTIFIC

ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА И СВЕРХСКОРОСТНОГО АНАЛИЗА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МЕТАЛЛУРГИИ

Введение

На протяжении нескольких десятилетий оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС) считалась наиболее устойчивым методом анализа для металлургической промышленности и литейного производства. Свое второе рождение ОЭС переживает благодаря значительным усовершенствованиям в области анализа С, N и O, а также анализа неметаллических включений. Новые разработки в ОЭС нацелены на то, чтобы помочь производителям стали повысить производительность, улучшить качество продукции и снизить расходы на контроль.

Комбинация двух современных технологий, источника с контролируемым током (CCS) и спектроскопии временного разрешения (TRS), помогла выйти на высочайшие достижения в области ОЭС. Соединение этих технологий также улучшило результаты анализа многих элементов, критичных при производстве стали, до такой степени, что стало возможным анализировать их методом ОЭС в соответствии с самыми высокими требованиями производителей стали. Это относится к определению низких содержаний таких элементов, как С и N, для которых ОЭС является более дешевым и производительным методом по сравнению с традиционными методами анализа сжиганием.

Программа Spark-DAT еще более расширяет области применения ОЭС за счет возможностей анализа неметаллических включений в стали. Она очень полезна для мониторинга включений в процессе производства стали как для контроля самого процесса, так и для быстрого скрининга включений в металлических материалах. Фактически появилась возможность заменить длительную и дорогостоящую процедуру отслеживания характери-

стик или свойств стали, которые зависят от наличия количества включений. В данной статье представлены основные усовершенствования в области ОЭС чугуна и стали.

Количественный анализ С, N и O

Спрос на повышение качества марок специальных сталей растет, например, улучшение их механических свойств или увеличение срока службы в критических условиях эксплуатации. Такие стали особенно необходимы для отраслей промышленности с особыми требованиями (автомобильная, аэрокосмическая, атомная, морская и трубная). Для производства стали с гарантированными свойствами необходимо строго контролировать некоторые следы элементов и неметаллические включения в металлах. Например, в автомобильной промышленности следует контролировать концентрации С, N и O на уровне 20 ppm и ниже, так как эти элементы по отдельности или в комбинации с другими оказывают сильнейшее влияние на механические свойства стали (прочность, формруемость, твердость, свариваемость, сопротивление образованию трещин, коррозионная стойкость и т. д.).

ОЭС – это стандартный метод, традиционно применяемый при производстве стали, для контроля элементного состава. Метод надежный, простой в применении, эффективный по стоимости, способный точно определять концентрацию более 30 легирующих и следовых элементов в стали менее чем за 1 мин. Однако до последнего времени для определения сверхнизких содержаний С, N и O применяли другие дорогостоящие методы, например, метод сжигания. Наши исследования показывают, что значительный прогресс, произошедший за последние годы в отношении анализа С, N

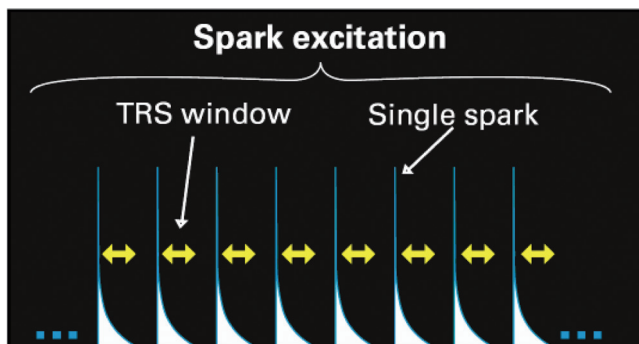


Рис. 1. Схема спектроскопии временного разрешения TRS

и O методом ОЭС, во многих случаях сделал ненужным метод сжигания.

Приведенные результаты получены на оптическом эмиссионном спектрометре ARL 4460 компании Thermo Scientific с оптической схемой Пашена – Рунге с фокусным расстоянием 1 м для достижения оптимального разрешения. Для оптимального определения C, N, и O на уровне следов в прибор устанавливаются наилучшим образом подобранные комбинации линий и внутренних стандартов (в частности, линии вакуумного ультрафиолета).

Среди главных особенностей прибора – запатентованный искродуговой источник с контролируемым током (CCS) и регистрирующая электроника, обеспечивающая временное разрешение (TRS).

Зпатентованный источник CCS – это «источник с сервоконтролем», генерирующий исключительно воспроизводимые разряды и позволяющий подбирать форму искрового разряда в зависимости от специфики матрицы и анализируемых элементов. CCS источник дает возможность оптимизировать последовательность и условия разряда в зависимости от аналитической задачи. В спектроскопии временного разрешения TRS в отличие от традиционных спектрометров сигнал эмиссии

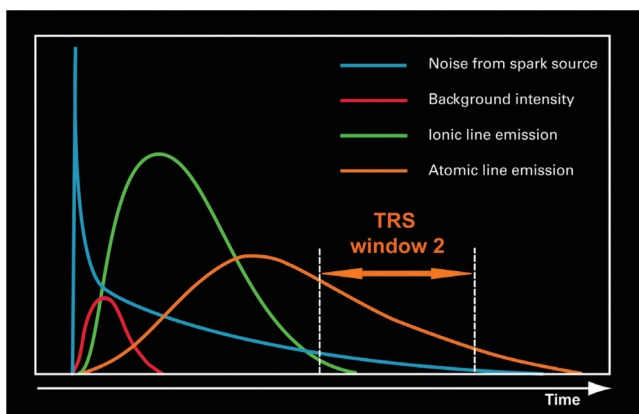


Рис. 3. Окно TRS2: — шум от искрового источника; — фоновая интенсивность; — ионные линии излучения; — атомно-эмиссионное излучение

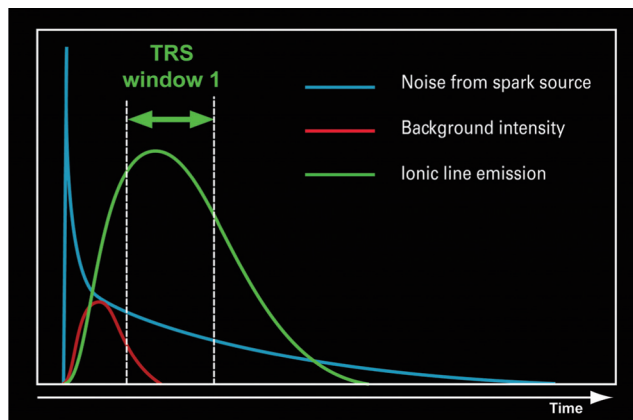


Рис. 2. Окно TRS1: — шум от искрового источника; — фоновая интенсивность; — ионные линии излучения

не регистрируется постоянно, в течение всего разряда, а только в пределах заданных временных окон, повторяющихся с частотой одиночных разрядов, составляющих процесс возбуждения (рис. 1).

В режиме TRS интеграция не длится постоянно. Она выполняется в пределах заданных временных окон, повторяющихся с частотой одиночных разрядов, составляющих процесс возбуждения.

Положение и длительность TRS-окон оптимизируются до получения оптимального отношения между нужным сигналом и нежелательными сигналами для повышения чувствительности, воспроизводимости и точности результатов. Некоторые преимущества TRS-окон показаны на рис. 2, 3.

Окно TRS1 выбирается таким образом, чтобы регистрировать данные с наилучшим отношением сигнал/шум (сигнал–интенсивность ионной линии; шум–интенсивность эмиссии разряда или фона).

Окно TRS2 выбирается таким образом, чтобы минимизировать влияние ионной линии на атомную линию.

Значения воспроизводимости и пределов обнаружения (DL), полученные на приборе ARL 4460, приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что количественный анализ C, N и O возможен на уровне

Таблица 1. Типичные пределы обнаружения и значения воспроизводимости, полученные на приборе ARL 4460 для элементов C, N и O

	C	N	O
Detection Limits	0.4	1.5	8
5 ppm	0.2	0.5	
10 ppm	0.4	0.6	
20 ppm	0.6	0.8	
Precision at 40 ppm	0.9	1.15	3.5
60 ppm	1.2	1.45	4
80 ppm	1.4	1.8	4.6
100 ppm	1.6	2.1	5.2

(предел количественного определения равен ~ 3xDL) соответственно 1,2, 4,5 и 24 ppm. Такие отличные результаты возможны благодаря точной настройке параметров возбуждения источника CCS и выбору TRS-окон, кроме того, они являются следствием выбора наилучших из возможных аналитических линий вакуумного УФ, а также использования внутреннего стандарта для области вакуумного УФ.

Результаты, полученные при определении азота в нескольких эталонных материалах, приведены в табл. 2. Значения воспроизводимости согласуются со значениями, приведенными в табл. 1. Точность результатов также отличная, она определяется различием между измеренной и паспортной концентрацией N (дельта) и в нашем случае всегда меньше погрешности (и), приведенной в сертификате.

Таблица 2. Анализ концентраций N в диапазоне 10–110 ppm в образцах низколегированной стали

Sample	NBS 1765	NBS 1762	NBS 1764	NBS 1761	NBS 1763	BAS 404/1	BAS 405/1
Individual runs	0.0011	0.0023	0.0021	0.0046	0.0046	0.0103	0.0112
	0.0010	0.0022	0.0023	0.0047	0.0045	0.0103	0.0110
	0.0010	0.0020	0.0024	0.0045	0.0047	0.0107	0.0111
	0.0010	0.0023	0.0024	0.0045	0.0045	0.0102	0.0107
	0.0009	0.0020	0.0024	0.0047	0.0048	0.0102	0.0113
					0.0102	0.0113	
Avg. Conc.	0.0010	0.0022	0.0023	0.0046	0.0046	0.0103	0.0111
SD	0.00007	0.00013	0.00012	0.00011	0.00013	0.0002	0.0002
Certif. Conc.	0.0010	0.0022	0.0023	0.0044	0.0044	-	-
Uncertainty	0.0003	0.0003	0.0004	0.0003	0.0003	-	-
Delta	0.00001	0.00004	-0.00002	-0.0002	-0.0002	-	-

Примечание. Delta – разность между измеренными и паспортными концентрациями, Uncertainty – погрешность паспортного значения.

Таким образом, благодаря усовершенствованиям прибор ARL 4460 анализирует не только элементы, традиционно определяемые методом ОЭС в сталях, но также во многих случаях заменяет газоанализаторы углерода и азота. В этом случае экономятся время и энергия и дополнительно снижается стоимость расходных материалов.

Сверхскоростной анализ неметаллических включений

Наличие включений в контролируемых количествах иногда является благом (например, включения MnS улучшают обрабатываемость сталей), однако в большинстве марок сталей включения увеличивают количество дефектов и ухудшают свойства. Поэтому необходимо контролировать распределение, размеры, морфологию и химический состав включений. В общем случае их должно быть меньше, макровключения должны полностью отсутствовать, так как они больше, чем другие, ухудшают механические свойства сталей.

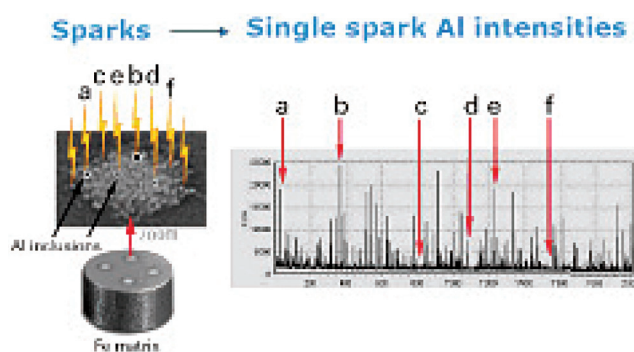


Рис. 4. Принцип работы Spark-DAT

Программа Spark-DAT (Spark-Data Analysis and Treatment – анализ и обработка данных искрового разряда) является еще одной ключевой особенностью прибора ARL 4460. Она позволяет регистрировать разряд за разрядом, т. е. сигналы отдельных разрядов не интегрируются как при стандартной регистрации, а сохраняются отдельно для последующей специальной обработки. Основное применение программы Spark-DAT – это сверхскоростной анализ включений. Принцип работы Spark-DAT показан на рис. 4.

Интенсивности Al на рисунке (справа) соответствуют одиночным разрядам на образце стали (слева) в ходе типичной регистрации Spark-DAT. В этом случае 2000 индивидуальных интенсивностей получены за 4 с. Индивидуальные интенсивности Al, помеченные красными стрелками, соответствуют одиночным разрядам, помеченным теми же символами.

На рис. 5 представлены 2000 индивидуальных значений интенсивности, зарегистрированных программой Spark-DAT на двух образцах низколегированной стали. Диаграмма разрядов образца 2, который не содержит алюминиевых включений, относительно плоская, все интенсивности сформированы гомогенной матрицей растворимого алюминия. Диаграмма разрядов образца 1, который содержит включения Al-основы, характеризуется пиками интенсивности за счет того, что концентрация алюминия во включениях выше.

2000 значений зарегистрированы всего за 4 с с частотой 500 Гц. Примерно одна дополнительная секунда необходима для обработки информации Spark-DAT с помощью он-лайн алгоритмов и вывода результатов. Такое непродолжительное время обеспечивает быстрое действие программы Spark-DAT даже выше, чем любые другие методы анализа включений, доступные на сегодняшний день (например, сканирующая электронная микроскопия, металлографическая микроскопия, ультразвуковое сканирование и т. д.). Метод обладает очень интересным и уникальным потенциа-

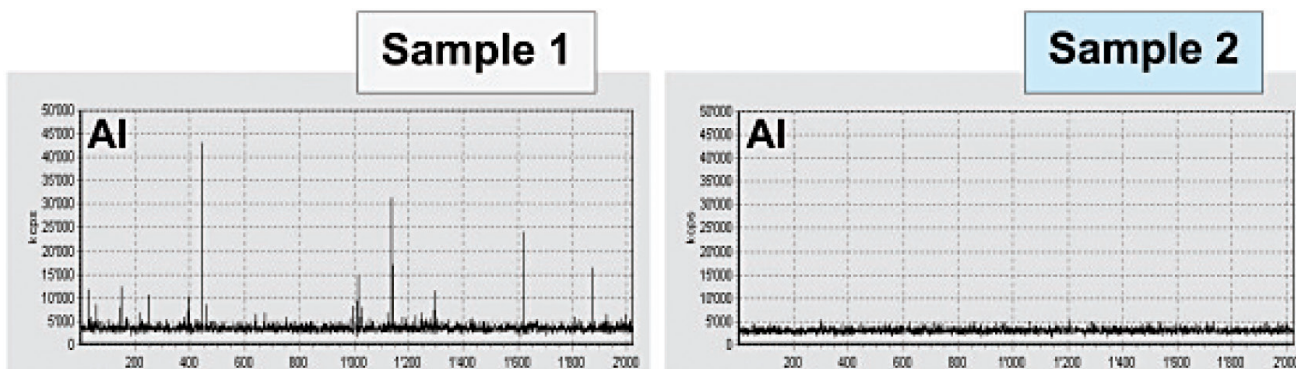


Рис. 5. Индивидуальные значения интенсивности, зарегистрированные программой Spark-DAT на двух образцах низколегированной стали

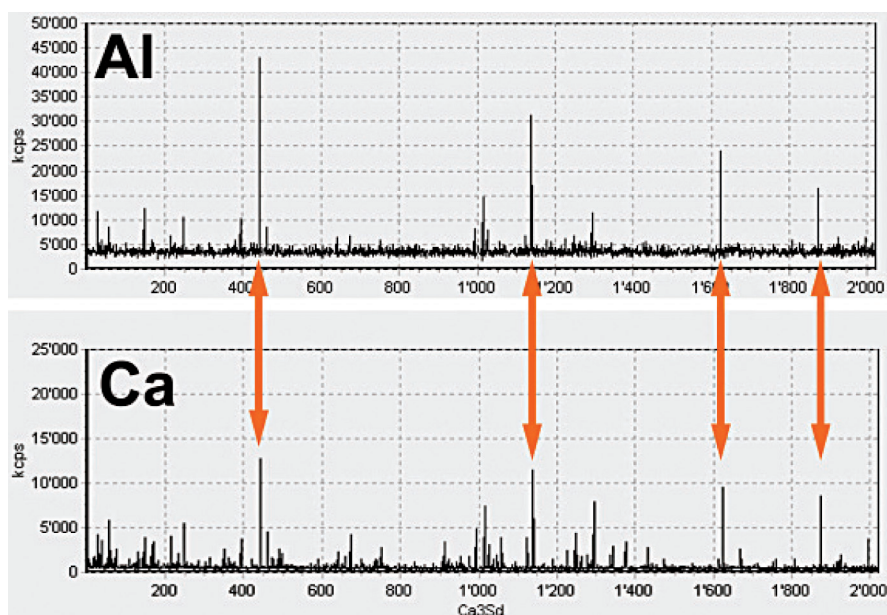


Рис. 6. Диаграммы разрядов Al и Ca на образце низколегированной стали (образец 1)

лом контроля включений в процессе производства стали.

Благодаря программе Spark-DAT анализ включений можно выполнять одновременно с элементным анализом низколегированной стали за 23–29 с, т. е. примерно за то же время, которое требуется только для элементного анализа.

Еще одно достоинство программы Spark-DAT – анализ выполняется на том же приборе, который уже используется для элементного анализа. Это значительно снижает инвестиции в оборудование и эксплуатационные расходы по сравнению с другими аналитическими методами.

Несколько алгоритмов используется для преобразования большого количества исходной информации, поступающей от программы Spark-DAT. Некоторые алгоритмы позволяют оценивать количество включений данного элемента, другие оценивают количество включений данного химического состава путем подсчета корреляций пиков, т. е. пики интенсивностей появляются одновре-

менно на нескольких аналитических каналах (до 4). На рис. 6 показана корреляция пиков на диаграммах разрядов Al и Ca в низколегированной стали. Двойными стрелками показаны совпадающие пики Al/Ca, которые указывают на наличие включений, содержащих одновременно Al и Ca, т. е. в образце присутствуют включения алюминатов кальция.

Корреляции, т. е. пики интенсивностей, появляющиеся одновременно на двух каналах (примеры отмечены двойными стрелками), указывают на то, что оба элемента с большой вероятностью присутствуют в одном и том же включении.

На рис. 7 показаны диаграммы разрядов Al, O, Ca и S, наблюдавшихся в двух образцах низколегированной стали с различными по составу включениями.

Результаты алгоритмической обработки данных приведены в табл. 3. Они получены после исключения первых 500 значений интенсивности в каждом канале.

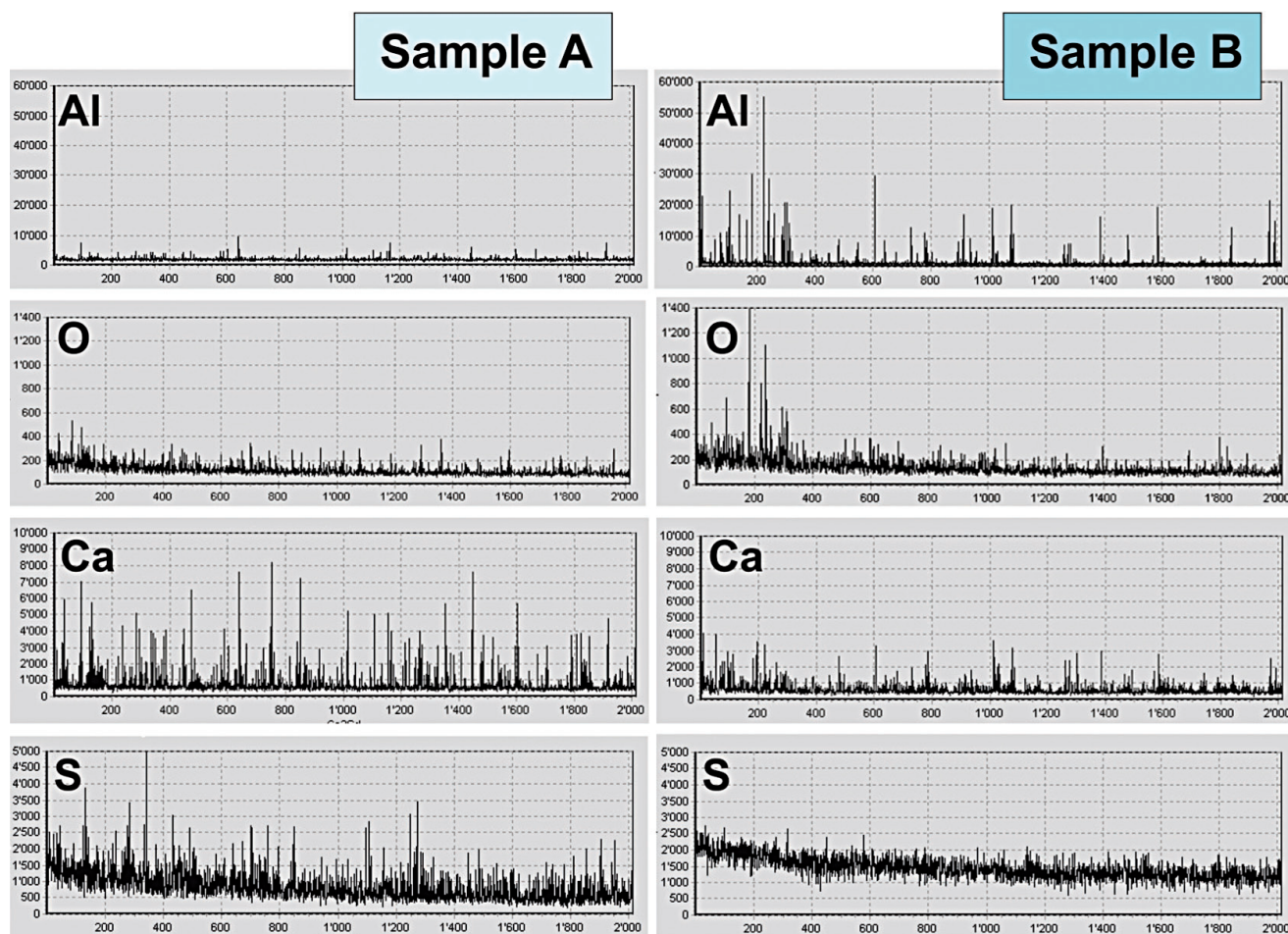


Рис. 7. Диаграммы разрядов Al, O, Ca и S в двух образцах низколегированной стали с различными по составу включениями

Таблица 3. Результаты алгоритмической обработки данных с помощью программы Spark-DAT, полученных на двух образцах низколегированной стали (см. рис. 7)

	Подсчет пиков интенсивности			
	Al общ	O общ	Ca общ	S общ
Образец А	60	87	192	61
Образец В	132	78	117	11

	Подсчет корреляций			
	Al ₂ O ₃	Ca alum.	CaO	CaS
Образец А	0	8	17	32
Образец В	9	14	4	4

Примечание: Al₂O₃ – корреляции Al и O, но не Ca; Ca alum. – корреляции Al, Ca и O; CaO – корреляции Ca и O, но не Al; CaS – корреляции Ca и S.

В верхней части таблицы приведены общее количество пиков, зарегистрированных на четырех элементных каналах, в нижней части – наиболее релевантные корреляции.

Из таблицы следует, что образец А содержит больше включений Ca и S и меньше включений Al, чем образец В; образец А содержит в основном

сульфиды и оксиды кальция, меньше алюминатов кальция, но не содержит оксидов Al; образец В содержит в основном алюминаты Ca и оксиды Al и почти не содержит оксидов и сульфидов Ca.

Сказанное легко визуально проверить по диаграммам на рис. 7. Соответствие между диаграммами и количествами показывает, что программа Spark-DAT может подтвердить различия в составе включений за уникально короткий промежуток времени, необходимый для контроля неметаллических включений в процессе производства стали.

Выводы

1. Применение цифрового ССS-источника и технологии временного разрешения в ОЭС с использованием TRS-окон, оптимальных условий работы искрового источника и наилучших аналитических линий и внутренних стандартов в диапазоне вакуумного УФ значительно улучшает результаты анализа таких критических элементов, как С, N и O в стали. Благодаря новым возможностям ОЭС во многих случаях можно отказаться от газоанализаторов С и N. ОЭС также обеспечивает отличный контроль следов всех элементов, которые влияют на свойства стали (С и N, а также P, S, Cu, Ni, Cr,

Mo, Co, W, V, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Nb и O), на одном приборе. Такой подход значительно снижает аналитические и производственные расходы, например, за счет сокращения времени отклика и снижения энергоемкости.

2. Программа Spark-DAT добавляет новые возможности в оптический эмиссионный анализ. Она позволяет быстро и эффективно анализировать включения, контролируя уровень включений в процессе производства стали. Основное преимущество ОЭС заключается в том, что анализ включений можно выполнять одновременно с количественным элементным анализом. Увеличив общее время анализа всего на несколько секунд, можно

получить информацию о чистоте производимой стали. К другим достоинствам программы Spark-DAT при анализе включений относятся низкий уровень инвестиций и отсутствие необходимости в дополнительных расходных материалах или специальных методах подготовки поверхности проб.

Более подробную информацию о приборе ARL 4460 компании Thermo Scientific и программе Spark-DAT можно получить на сайте по электронной почте info@thermotechno.ru.

Компания Thermo Scientific входит в состав концерна Thermo Fisher Scientific, мирового лидера по предоставлению услуг и оборудования для науки.