

УДК 543.423

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСКРОВЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ¹

© Д. Н. Бокк², В. А. Лабусов^{2,3}, И. А. Зарубин²*Статья поступила 8 сентября 2014 г.*

Показана возможность определения неметаллических включений в сталях и сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением образца в аргоне с помощью вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт», оснащенного быстродействующим анализатором МАЭС с линейкой детекторов БЛПП-2000. Приведены первые количественные результаты.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия; искровое возбуждение; неметаллические включения; анализ сталей и сплавов.

При современных требованиях к материалам знание химического состава металлического сплава не является достаточным условием обеспечения его высокого качества. Примесные элементы, такие как углерод, азот, кислород, алюминий и др., образуют различные оксидные, карбидные, нитридные и карбонитридные включения, существенно изменяющие прочностные и пластические свойства металла. Особенно нежелательны оксидные неметаллические включения, оказывающие негативное влияние на весь комплекс рабочих свойств металла [1]. Поэтому состав, количество и размеры неметаллических включений необходимо контролировать.

Для определения неметаллических включений в сталях традиционно применяют металлографический метод и сканирующую электронную микроскопию. Второй способ дает наиболее прецизионные результаты, но требует больших затрат времени. Кроме того, применяют газовый фракционный анализ и атомно-эмиссионную спектроскопию (АЭС) с искровым возбуждением, основное преимущество которой при определении неметаллических включений — высокая скорость выполнения анализа, что позволяет использовать этот метод для производственного контроля. Впервые АЭС с искровым возбуждением использовали для обнаружения неметаллических включений в 1976 г. [2]. С тех пор метод начали применять в контроле производства сталей и других сплавов, к которым предъявляются особые требования по чистоте. Определение включений с помощью данного метода стало возможным после работы [3].

Наиболее часто АЭС с искровым возбуждением используют для определения включений оксида алюминия в сталях с предельно низким содержанием углерода (IF-сталях), которые применяются в автомобильной промышленности.

Анализ проводят следующим образом. Образец шлифуют, устанавливают на искровой штатив, продуваемый аргонном, и подвергают воздействию последовательных искровых разрядов (рис. 1). Излучение эмиссии, возбуждаемой каждой искрой в атмосфере аргона, раскладывается в спектр полихроматором. На длинах волн выбранных линий регистрируют интенсивность этого излучения, полученные данные представляют в виде зависимости интенсивности от номера искры для каждой линии. Среднее значение фонового сигнала соответствует содержанию элемента в растворенном виде, а вспышки аналитических линий элементов — включениям. Определение размера включений основывается на предположении, что интенсивность, соответствующая определенному элементу, пропорциональна его массе, испаренной искрой. Для определения массы элемента во включении используют градуировочные графики, построенные с помощью образцов с известными концентрациями элементов.

Большинство включений составляет малую долю вещества, испаренного одной искрой (см. таблицу) [5]. Нижний предел обнаружимого размера включений зависит от множества факторов, основным из которых является фоновый сигнал элементов, входящих в состав включений. На практике предел обнаружения часто соответствует размеру включения диаметром 1 мкм, но для некоторых элементов он может быть значительно ниже.

В качестве системы регистрации интенсивности аналитических линий элементов, входящих в состав включений, традиционно используют фотоэлектрон-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012-9.3.

² Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: forem@bk.ru

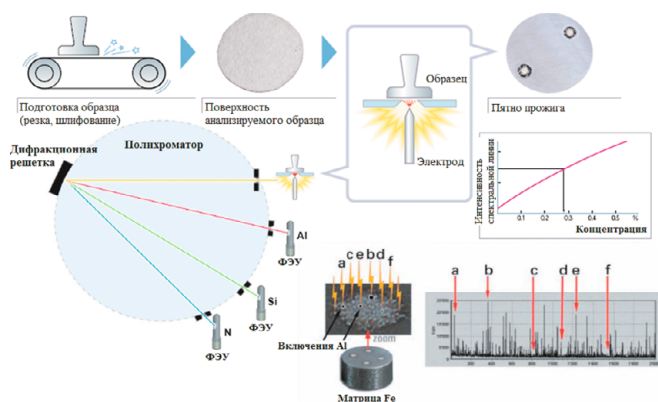


Рис. 1. Принцип атомно-эмиссионного спектрального анализа с искровым возбуждением [4]

ные умножители (ФЭУ). Однако такая система чувствительна к дрейфу регистрируемых линий и не позволяет учитывать спектральный фон индивидуально для каждой искры, так как регистрируется не весь спектр, а только несколько спектральных линий. Спектрометры с системой регистрации на основе многоэлементных твердотельных детекторов излучения лишены этих недостатков, поэтому можно ожидать получения с их помощью лучших результатов определения неметаллических включений.

Таким образом, целью работы является исследование возможности определения неметаллических включений в сталях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением и регистрацией спектров многоэлементными твердотельными детекторами излучения.

Экспериментальная установка была создана на основе вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт», построенного по схеме Пашена – Рунге [6]. Спектрометр оснащен продуваемым аргоном штативом, искровые разряды в котором формируются с помощью генератора «Шаровая молния» ШМ-250, который позволяет с высокой точностью задать форму разряда. В качестве системы регистрации использовали быстродействующий многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) на основе опытной линейки БЛПП-2000 [7]. Начало времени экспозиции МАЭС было синхронизовано с искровым импульсом генератора ШМ-250. Линейка регистрировала эмиссию в спектральном диапазоне 309 – 319 нм, в который попадают аналитические линии Ca (315,89 и 317,93 нм) и Al (309,27 нм). Время экспозиции выбирали таким образом, чтобы все излучение, возбуждаемое одной искрой, было зарегистрировано.

Для обработки данных была разработана программа в среде Matlab, которая позволяет выделить вспышки спектральной линии по критерию 3σ , получить гистограмму распределения интенсивностей спектральной линии и распределение соответствующих вспышкам включений по размерам, а также произвести статистический анализ данных.

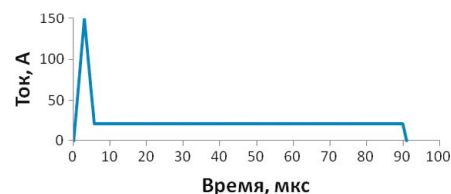


Рис. 2. Зависимость тока разряда от времени

Выбор режима работы искрового генератора. Параметры искрового разряда, применяемого в традиционном интегральном атомно-эмиссионном спектральном анализе, не подходят для определения включений, поскольку такой разряд обладает слишком большой энергией, что приводит к локальному переплавлению, а значит, к гомогенизации пробы. С помощью серии экспериментов, а также с использованием параметров искрового разряда, приведенных в работе [8], был выбран оптимальный режим работы искрового генератора для определения неметаллических включений.

В качестве образца для экспериментов выбрали сталь марки 40Х, в которой алюминий присутствует как в растворенном, так и в нерастворенном виде (в виде включений оксида алюминия). Для оценки метрологических характеристик определения произвели серии прожигов образца по несколько тысяч искр каждый с разными параметрами искры. Различные режимы разряда сравнивали по таким параметрам, как среднее отношение сигнал/шум (ОСШ) вспышек спектральной линии, соответствующих включениям; относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) уровня фоновой сигнала, соответствующего растворенному элементу; количество зарегистрированных за фиксированное число искр вспышек спектральной линии, соответствующих включениям.

Выбранный режим разряда приведен на рис. 2. Разряд начинается коротким искровым импульсом с силой тока в максимуме 150 А, а завершается дугой. Для того чтобы свести к минимуму переплавление образца, значение тока дуговой части было выбрано настолько минимальным, насколько позволяет получить генератор ШМ-250, а именно 20 А. Длительность разряда (90 мкс) подбирали в соответствии с оптимальными значениями ОСКО, ОСШ и количества вспышек. Эти данные для различных длительностей разряда приведены на рис. 3.

Массовая и объемная доли включений оксида алюминия в веществе массой 64 нг, испаренной одной искрой

Диаметр, мкм	Масса, нг	Массовая доля, %	Объемная доля, %
0,7	0,00070	0,0011	0,0022
1,4	0,0056	0,0088	0,018
2,8	0,045	0,07	0,14
5,6	0,36	0,56	1,13
11,3	2,8	4,5	9,0

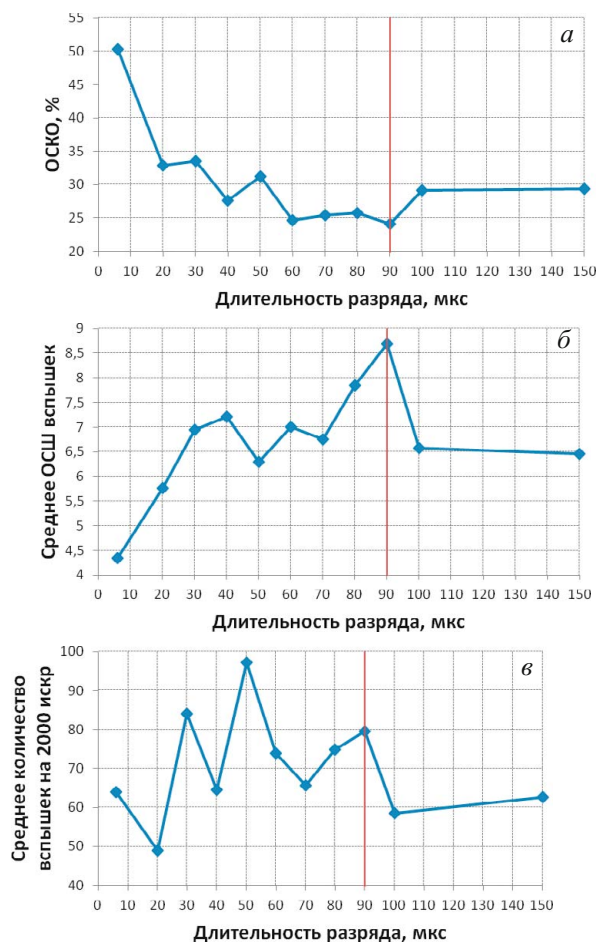


Рис. 3. Зависимости характеристик разряда от его длительности: а — ОСКО интенсивностей, соответствующих растворенному алюминию; б — среднее ОСШ вспышек, соответствующих включениям оксида алюминия; в — среднее количество вспышек (включений) на 2000 разрядов

На рис. 4 приведена типичная зависимость интенсивности линии алюминия от номера искры, полученная с использованием выбранного режима. На графике видны вспышки интенсивности, соответствующие включениям, которые значительно превосходят средний уровень сигнала, соответствующий содержанию растворенного алюминия. ОСШ зарегистрированных вспышек >3 , что свидетельствует о возможности

определения неметаллических включений в сталях методом АЭС с искровым возбуждением и регистрацией спектров быстродействующим анализатором МАЭС с опытной линейкой БЛПП-2000.

Использование внутреннего стандарта. Из литературы [9] известно, что можно использовать спектральную линию железа в качестве внутреннего стандарта при определении включений для повышения ОСШ при условии, что существует корреляция между интенсивностями линий аналита и основы. При этом каждое значение интенсивности линии аналита делится на соответствующее той же искре значение интенсивности линии основы. Но поскольку одним из существенных отличий использования линеек детекторов является то, что они позволяют для каждой отдельной искры вычислить интенсивность фона, которая существенно флуктуирует, возникает вопрос, целесообразно ли использовать линию железа в качестве внутреннего стандарта при условии, что фон вычитается индивидуально для каждой искры.

Корреляция между интенсивностями спектральных линий железа и алюминия существенно меняется от образца к образцу. Например, при анализе образца стали марки 30 корреляция практически отсутствует (рис. 5, а), тогда как для стандартного образца УГ5б она велика (рис. 5, в). Точки, лежащие на графике корреляции выше области, в которой сконцентрировано большинство остальных точек (рис. 5, б), соответствуют вспышкам линии алюминия, т.е. включениям. Значения интенсивностей линий железа и алюминия на рис. 5 вычислены с учетом фона и приведены в процентах от среднего значения интенсивности линии соответствующего элемента.

При применении линии основы (железа) в качестве внутреннего стандарта ОСКО сигнала, соответствующего растворенному алюминию, изменяется в соответствии с графиками корреляции: несколько ухудшается в случае низкой корреляции (сталь 30: ОСКО Al $\sim 24\%$, ОСКО Al/Fe $\sim 28\%$) и существенно уменьшается в случае высокой (стандартный образец УГ5б: ОСКО Al $\sim 27\%$, ОСКО Al/Fe $\sim 7,5\%$). При этом во всех случаях в сигнале появляются вспышки интен-

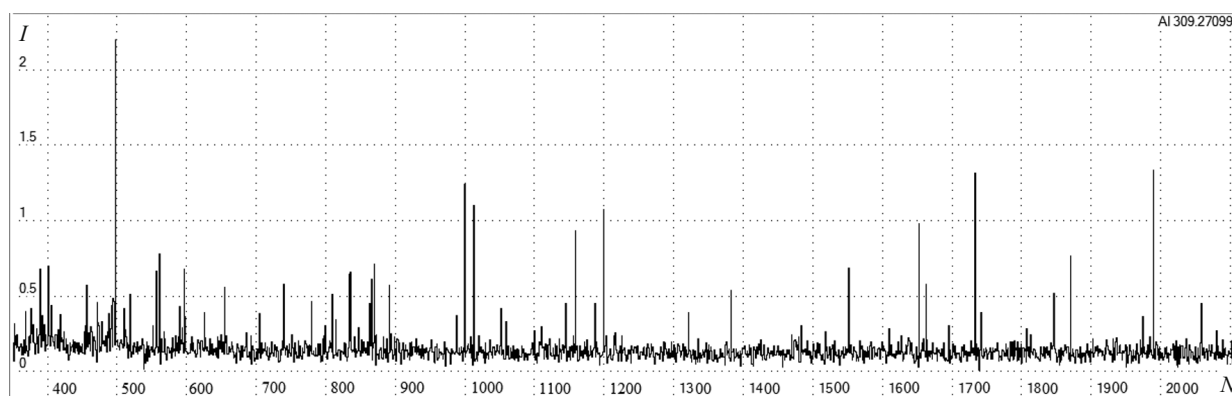


Рис. 4. Зависимость интенсивности линии алюминия от номера искры в образце стали 40Х

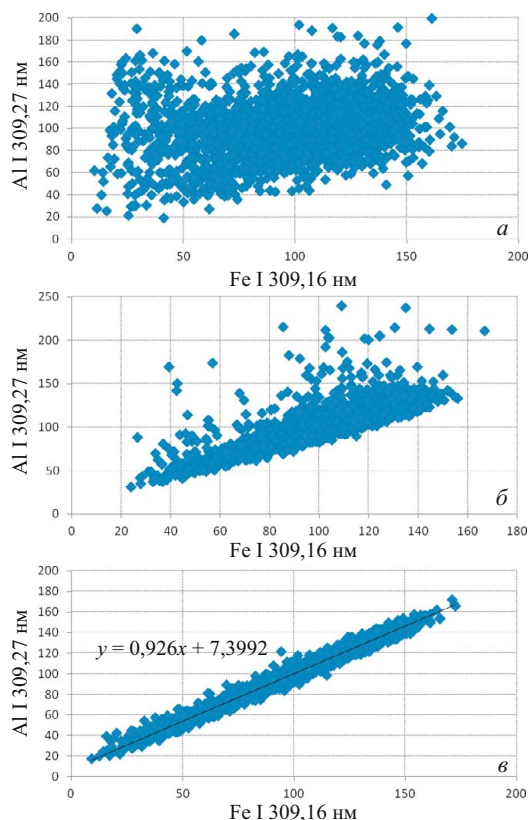


Рис. 5. Графики корреляции интенсивностей спектральных линий железа (Fe I 309,16 нм) и алюминия (Al I 309,27 нм) для различных образцов: *а* — сталь марки 30; *б* — стандартный образец УГ06; *в* — стандартный образец УГ56

сивности, которые отсутствовали до деления на линию основы (рис. 6). Эти новые всплески могут возникнуть даже в том случае, когда интенсивность спектральной линии алюминия принимает значение ниже среднего при условии, что интенсивность спектральной линии железа тоже мала.

Чтобы попытаться ответить на вопрос, действительно ли всплески интенсивности сигнала, возникающие после деления на линию основы, соответствуют включениям, рассмотрим гистограммы распределения интенсивностей линии алюминия и отношения интенсивностей линий алюминия и железа. Согласно теории [3] распределение интенсивностей спектральной линии растворенного элемента, в том числе алюминия, подчиняется закону Гаусса (рис. 7), а интенсивности, соответствующие включениям, формируют асимметричную добавку в правой части распределения.

На рис. 8 приведены гистограммы распределения интенсивностей линии Al в образце стали 30 и распределения отношений интенсивностей линий Al и Fe. Видно, что первая гистограмма ближе к распределению Лоренца, тогда как вторая в значительной степени соответствует теоретическому. Этот факт говорит в пользу применения линии железа в качестве внутреннего стандарта. Однако, насколько известно из литературы [11], при определениях отдельных

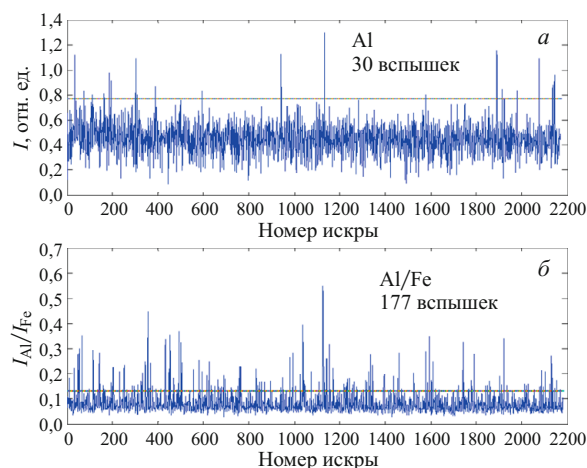


Рис. 6. Зависимость интенсивности спектральной линии алюминия (*а*) и интенсивности спектральной линии алюминия, отнесенной к интенсивности линии железа (*б*), от номера искры в образце стали 30

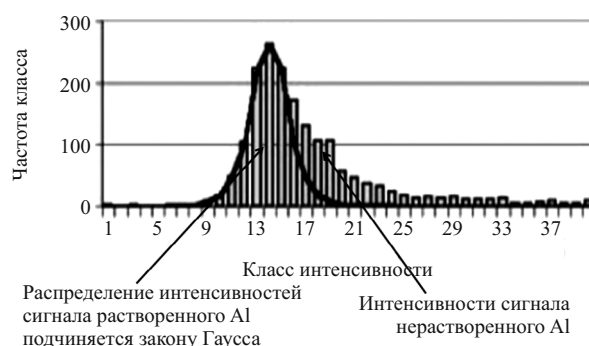


Рис. 7. Гистограмма распределения интенсивностей алюминия (теоретическая) [10]

включений, а также концентраций растворенной и нерастворенной долей алюминия в образце внутренний стандарт не используют.

Необходимость деления на линию основы является спорной, поскольку на поверхности или в приповерхностном слое образца могут присутствовать каверны или полости. Попадание искры в подобные дефекты приводит к экстремально низким значениям интенсивностей спектральных линий железа, а деление интенсивностей линии алюминия на такие значения в свою очередь может стать причиной ложной всплески, которая будет обработана как соответствующая включению. Весьма вероятно, что эта неопределенность может быть устранена, если регистрировать интенсивности спектральной линии кислорода, по всплескам которой можно судить о наличии оксидных включений. Наиболее интенсивные спектральные линии кислорода расположены в области вакуумного ультрафиолета (~130 нм), их регистрация затруднительна.

Определение включений. В процессе проведения работы стандартные образцы с аттестованными размерами неметаллических включений были недо-

ступны. Тем не менее для того чтобы количественно охарактеризовать включения, можно воспользоваться аттестованными образцами для интегрального анализа [11]. Градуировочная зависимость, построенная с помощью таких образцов, позволяет вычислить концентрацию определяемого элемента в массе вещества, испаренной одной искрой. Для того чтобы перейти от концентрации к массе или диаметру включений, необходимо измерить с помощью профилометрии средний объем вещества, испаряемый одной искрой.

С помощью комплекта стандартных образцов УГ06 – УГ96 была построена градуировочная зависимость для определения алюминия по линии 309,27 нм (рис. 9) с использованием линии железа в качестве внутреннего стандарта. Если не использовать внутренний стандарт для построения зависимости, увеличивается отклонение точек от аппроксимирующей кривой, что приводит к увеличению погрешности и

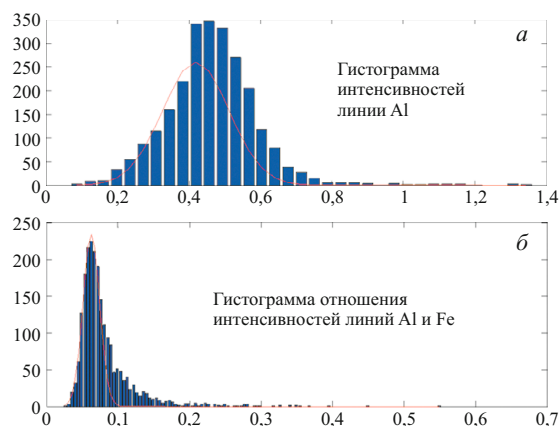


Рис. 8. Гистограммы распределения интенсивностей спектральной линии Al (а) и отношения интенсивностей линий Al и Fe (б)

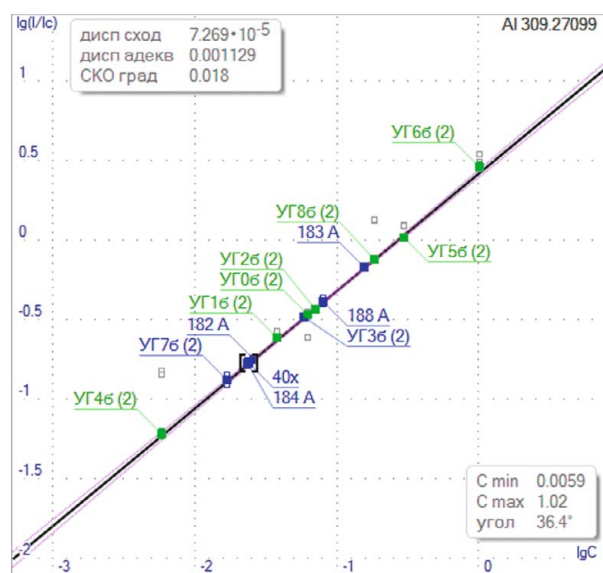


Рис. 9. Градуировочная зависимость для определения алюминия

повышению предела обнаружения. Этот факт также говорит в пользу применения внутреннего стандарта для определения включений, однако окончательное решение по этому вопросу можно будет принять только после сравнения результатов анализа с полученными независимым методом, например растровой электронной микроскопией.

Используя эту зависимость и аппроксимацию гистограммы распределения интенсивностей функцией Гаусса (см. рис. 8, б), можно вычислить общую концентрацию алюминия в образце (Al_{tot}) и концентрацию растворенного алюминия (Al_{sol}). Так, для образца стали марки 40X $Al_{tot} = 0,025\%$ масс., $Al_{sol} = 0,019\%$ масс.

Проанализировали ряд образцов из комплекта CRM CZ 2001 [12] (182A, 183A, 184A, 188A), в паспорте которых, помимо общей аттестованной концентрации алюминия, указано справочное значение концентрации его растворенной части. На рис. 10 приведено сравнение полученных экспериментально и указанных в паспорте значений Al_{tot} и Al_{sol} . Из графиков видно, что полученные экспериментально значения как общей концентрации, так и концентрации растворенной части алюминия в высокой степени соответствуют значениям, указанным в паспорте.

Кроме того, с использованием приблизительного значения массы вещества, испаряемой одной искрой,

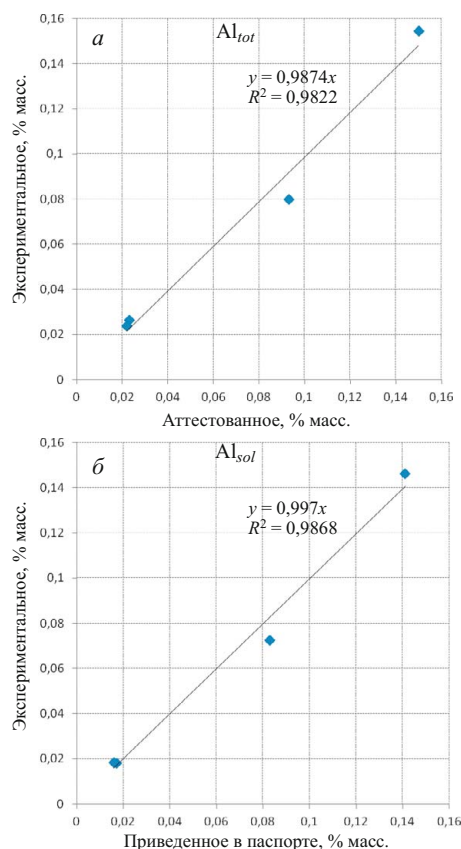


Рис. 10. Корреляция полученных экспериментально и указанных в паспорте значений: а — общей концентрации алюминия; б — концентрации растворенного алюминия

было получено оценочное распределение включений по размерам в образце стали марки 40X, гистограмма которого приведена на рис. 11. Видно, что количество мелких включений в стали превосходит количество крупных, что обусловлено физическими процессами, протекающими при ее изготовлении.

Таким образом, создана экспериментальная установка на основе вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт», оснащенного быстродействующим анализатором МАЭС с опытной линейкой детекторов БЛПП-2000, время экспозиции которого синхронизовано с искровым разрядом в аргоне. Показана возможность проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа металлических сплавов на этой установке для определения неметаллических включений.

Получены первые количественные результаты, которые соответствуют теоретически ожидаемым, однако требуют валидации проверенным методом. Применение внутреннего стандарта формально улучшает качество анализа (предел обнаружения и погрешность), но может привести к неадекватным результатам. Поэтому для решения вопроса о возможности использования внутреннего стандарта также необходима проверка результатов анализа достоверным методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорович К. В. Аналитическая химия в черной металлургии / Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI. № 4. С. 88 – 98.
2. Imamura N. PITCON 76, Abstract Proceedings, Paper 42, 1976.
3. Falk H., Wintjens P. Statistical evaluation of single sparks / Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 1998. Vol. 53. N 1. P. 49 – 62.
4. Описание спектрометра Shimadzu PDA-7000 <http://www.shimadzu.ru/brochures/PDA-7000.pdf>.
5. Bengston A., Didriksson R., Sedlakova M. Development of MVA techniques for quantitative determination of non-metallic inclusions in steels by OES/PDA [C] / Proceedings of 7th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries, 2006, Luxembourg.
6. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
7. Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 108 – 113.
8. Kuss H. M. et al. Comparison of spark OES methods for analysis of inclusions in iron base matters / Anal. Bioanal. Chem. 2002. Vol. 374. N 7 – 8. P. 1242 – 1249.
9. Bohlen J. M., Vogeli M. Latest developments in inclusions and steel cleanliness analysis by OES [C] / Proceedings of 7th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries, 2006, Luxembourg.
10. Spark-DAT option on-line single spark analysis ARL 4460 Metals analyzer: Application Note 41232.
11. Manish Marotrao Pande, Muxing Guo, Ronny Dumarey, et al. Determination of steel cleanliness in ultra low carbon steel by pulse discrimination analysis — optical emission spectroscopy technique / ISIJ Int. 2011. Vol. 51. N 11. P. 1778 – 1787.
12. Паспорт комплекта образцов CRM CZ 2001. URL: http://www.equilab.es/PDF/Patrones/CKD_%202009.pdf.

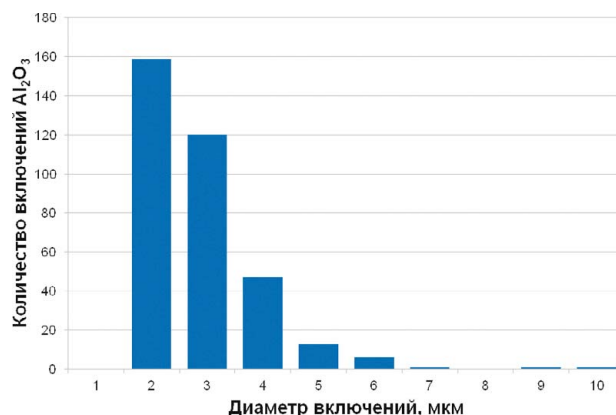


Рис. 11. Гистограмма распределения неметаллических включений по размерам в образце стали 40X