

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-1-5-16>

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ИСКРОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИСУЛЬФИДОВ В КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ

© Эвелина Алексеевна Пробенкова¹, Елена Всеволодовна Якубенко²,
Татьяна Николаевна Ермолаева^{1*}, Юлия Николаевна Орехова²

¹ Липецкий государственный технический университет, Россия, 398600, г. Липецк, ул. Московская, стр. 30;
*e-mail: etn@stu.lipetsk.ru

² ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», Россия, 398040, г. Липецк, пл. Металлургов, д. 2;
e-mail: alyenka13@yandex.ru

*Статья поступила 29 августа 2023 г. Поступила после доработки 5 октября 2023 г.
Принята к публикации 25 октября 2023 г.*

Изучены условия определения оксисульфидов в конструкционной стали методом искровой атомно-эмиссионной спектроскопии (ИАЭС) с применением спектрометра ARL iSpark 8860, оснащенного программной функцией обработки искровых диаграмм Spark-DAT. Для улучшения характеристик градуировочных графиков для определения Al, Ca, Mn и серы, образующих неметаллические включения (НМВ), дополнительно использованы стандартные образцы состава конструкционных сталей. Показано увеличение чувствительности определения Al и Ca и коэффициентов корреляции градуировочных графиков для определения Mn и серы. В связи с отсутствием стандартных образцов оксисульфидов содержание Al_2O_3MnS , $Al_2O_3MnSMgO$, $Al_2O_3MnSCaS$, $Al_2O_3CaOCaS$, $Al_2O_3CaOMgOCaS$ в стали предварительно определяли в соответствии с ASTM E1245 (способ 3) методом сканирующей электронной микроскопии с использованием приставки для электронно-зондового анализа (СЭМ с ЭДС). Показано, что определение оксисульфидов в конструкционной стали методом ИАЭС целесообразно проводить по скорректированным алгоритмам программной обработки интегрального спектра в сочетании с псевдоформулой. Подходящий алгоритм и псевдоформулу для определения каждого компонента выбирали на основании тестовой статистики Стьюдента путем сравнения содержаний НМВ, полученных методами СЭМ с ЭДС и ИАЭС. Выбраны значения искрового интервала и времени задержки интегрирования аналитического сигнала для Al, Ca, Mg, Mn и серы: подтверждена правильность результатов определения оксисульфидов методом ИАЭС в интервале от 500 до 1900 искр ($t_{эксп} = 0,01$) и задержке интегрирования сигнала элементов 110 мкс ($t_{эксп} = 0,23$). Методика определения суммарного содержания оксисульфидов методом ИАЭС апробирована при анализе производственных образцов конструкционной стали. Подтверждены отсутствие систематической погрешности и правильность результатов определения ($t_{эксп} < 4,30$). Установлено, что разработанный способ определения НМВ позволяет снизить продолжительность анализа с 18 ч (СЭМ с ЭДС) до 10 мин.

Ключевые слова: неметаллические включения; оксисульфиды; искровая атомно-эмиссионная спектроскопия; градуировочные графики; алгоритм учета искр; псевдоформула; время задержки измерения.

IMPROVEMENT OF THE METHOD OF SPARK ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY FOR THE DETERMINATION OF OXYSULFIDES IN CONSTRUCTION STEEL

© Evelina A. Probenkova,¹ Elena V. Yakubenko,²
Tatyana N. Ermolaeva,¹ Yulia. N. Orekhova²

¹ Lipetsk State Technical University, 30, Moskovskaya ul., Lipetsk, 398600, Russia; *e-mail: etn@stu.lipetsk.ru

² Novolipetsk Metallurgical Plant (PJSC NLMK), 2, pl. Metallurgov, Lipetsk, 398040, Russia; e-mail: alyenka13@yandex.ru

Received August 29, 2023. Revised October 5, 2023. Accepted October 25, 2023.

Conditions for determining oxysulfides in construction steel by spark atomic emission spectrometry (SAES) using an ARL iSpark 8860 spectrometer which is equipped with a Spark-DAT software function for processing spark diagrams are studied. To improve the characteristics of the calibration curves for the determination of Al, Ca, Mn and sulfur forming non-metallic inclusions (NMI), we used certified reference materials of the composition of construction steels. An increase in the sensitivity of Al and Ca determination and correlation coefficients of calibration curves for the determination of Mn and S is shown. The concentration of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$ in steels was preliminarily determined using a combination of scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) according to ASTM E1245 (method 3) in the lack of certified reference materials with oxysulfides. It is shown advisable to determine the concentration of oxysulfides in construction steels by SAES using corrected and developed algorithms for software processing of the integrated spectrum in combination with a pseudo-formula. It is shown expedient to select the appropriate algorithm and pseudo-formula on the basis of Student's test statistics by comparing the NMI concentrations obtained by SEM-EDS with SAES results. The spark intervals and the delay time of the analytical signal integration for Al, Ca, Mg, Mn, and sulfur are compared. The correctness of the oxysulfide determination by SAES was confirmed in the range of 500 – 1900 sparks ($t_{\text{exp}} = 0.01$) and the signal integration delay of 110 μsec ($t_{\text{exp}} = 0.23$). Test method for measuring the total concentration of oxysulfides by SAES was tested on production samples of construction steels. The absence of a systematic error and the correctness of the measurement results ($t_{\text{exp}} < 4.30$) were proved. It is shown that the developed method for determining the NMI concentration provides drastic reduction of the duration of the analysis from 18 hours (SEM-EDS) to 10 min.

Keywords: non-metallic inclusions; oxysulfides; spark atomic emission spectrometry; calibration curves; spark counting algorithm; pseudo-formula; measurement delay time.

Введение

Конструкционная низколегированная марганцовистая сталь широко применяется в ветро-энергетической отрасли промышленности и судостроении для изготовления сварных конструкций, которые выдерживают высокие ударные нагрузки и давление. Соответствие стальных изделий техническим требованиям обеспечивается не только химическим составом, но и низким уровнем неметаллических включений (НМВ).

НМВ в стали называют частицы часто нестехиометрического состава, например, CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, $(\text{CaS})_x(\text{CaAl}_4\text{O}_7)_y$ или $(\text{CaS})_x(\text{CaAl}_2\text{O}_5)_y$ в оболочке из сульфида марганца [1], которые образуются в процессе выплавки (первичные НМВ), разливки и кристаллизации слитка (вторичные, третичные и четвертичные НМВ) из компонентов, присутствующих в матрице (эндогенные включения), а также поступающих извне (экзогенные включения), например, с шихтой, ферросплавами, огнеупорами [2, 3]. Матрица НМВ, в отличие от стальной, по физико-химическим свойствам соответствует минералам с четкими границами раздела фаз. НМВ влияют на усталостную прочность и ударную вязкость стали, способствуют коррозии и пластическим разрушениям [4 – 13].

При установлении причин дефектов стальной продукции определяют число, распределение в металле, тип, размеры и форму включений [14] различными методами: металлографическими, сканирующей электронной микроскопии с приставкой для электронно-зондового микроанализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (СЭМ с ЭДС), фракционного газового анализа (ФГА), ультразвукового наноинден-

тирования, рентгеновской микрокомпьютерной томографии, термического анализа и катодolumинесценции [15 – 22].

В настоящее время наибольшее распространение для количественной оценки уровня НМВ получили металлографические методы (ГОСТ 1778–70), СЭМ с ЭДС (ASTM E1245, способ 3) и ФГА. Размер включений на шлифах металлографическими методами определяют с помощью окулярной шкалы или компьютерной программы анализа изображений по группам с классификацией по внешним признакам (например, по цвету и форме). Классифицировать НМВ не только по внешним признакам, но и по химическому составу позволяет метод СЭМ с ЭДС. Продолжительность проведения исследований с учетом подготовки шлифа металлографическими методами составляет 3 – 5 ч, СЭМ с ЭДС — 14 – 18 ч при оцениваемой площади около 200 mm^2 .

Альтернативным объемным методом определения содержания кислорода в составе оксидных включений является ФГА. Оксидные включения в процессе сжигания пробы в графитовом тигле в атмосфере инертного газа (He или Ar) восстанавливаются до СО и металла. Последующая интерпретация результатов измерений основана на цифровой обработке эвалограмм газовой выделения кислорода. Разработанные методики ФГА характеризуются небольшой продолжительностью анализа (менее 2 ч), селективностью и чувствительностью, однако при всех несомненных достоинствах метод не позволяет определять содержание, например, нитридных и сульфидных включений [16, 17].

В настоящее время для расширения круга обнаруживаемых НМВ и увеличения скорости

выполнения измерений наиболее перспективным является метод искровой атомно-эмиссионной спектроскопии (ИАЭС). Применение ИАЭС для определения химического состава металлов основано на программной обработке интегрального спектра, который представляет собой совокупность спектров, полученных при воздействии множества отдельных искровых разрядов, усредненных по интенсивности и распределенных по поверхности образца [22, 23].

Идентификация НМВ в металлических образцах стала возможной благодаря разработке специальных опций программного обеспечения (ПО) для спектрометров нового поколения, например, ARL iSpark моделей 8820, 8860 и 8880. ПО OXSAS с опцией для определения НМВ Spark-DAT согласно заданным пользователем алгоритмам разделяет пики сигнала фотоэлектронного умножителя на пики низкой интенсивности, которые относят к содержанию растворенного компонента в металле, и пики высокой интенсивности (вспышки), относящиеся к неметаллическим включениям [24]. Графически распределение интенсивности (имп.) спектральной линии элемента представляют функцией Гаусса (рис. 1). Частота на диаграмме (частота класса) — количество значений ряда наблюдений, попадающих в определенный интервал интенсивности (класс интенсивности). При этом вспышки, происходящие от НМВ, формируют асимметричную добавку [25, 26]. Алгоритмы ПО также позволяют сопоставлять между собой вспышки интенсивности, соответствующие различным компонентам, и рассчитывать содержание включений с применением расчетных формул (псевдоформул).

Оценка содержания НМВ [23, 27 – 31] подразумевает установление метрологических характеристик анализа образцов стали методом ИАЭС. Для оксидных включений, состоящих из Al, Ca, Mg, установлены, например, минимальный обнаруживаемый размер порядка 2 мкм [27], диапазоны определяемых содержаний (от 0,0003 до 0,093 % для Al; от 0,00007 до 0,0043 % для Ca) и коэффициенты корреляции ($R_{Al} = 0,991$; $R_{Ca} = 0,994$) градуировочных графиков для определения компонентов [23], образующих НМВ. Однако номенклатура включений существенно разнообразнее (кроме оксидов, различают, например, нитриды, сульфиды, окисульфиды, карбиды, карбонитриды), и для оценки общего уровня загрязненности стали и сплавов необходимо с высокой точностью определять включения всех возможных типов, содержащиеся в пробе.

Метод ИАЭС отличается экспрессностью, чувствительностью и селективностью определения НМВ, однако в настоящее время его внедрение в лабораторную практику ограничено из-за

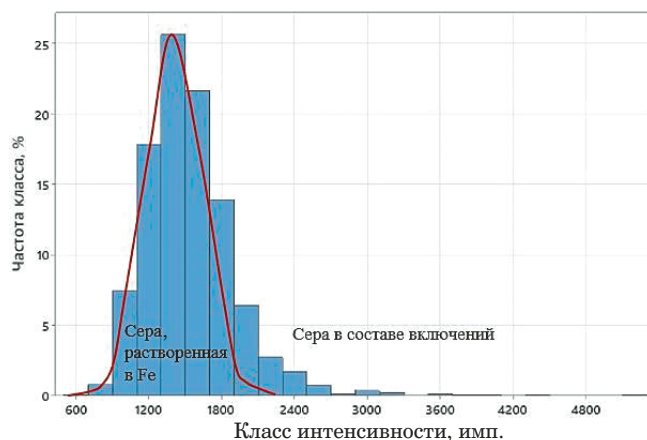


Рис. 1. Диаграмма распределения интенсивности (имп.) линии серы в промышленном образце конструкционной стали

Fig. 1. The distribution diagram of the intensity of the sulfur spectral line in an industrial sample of the construction steel

отсутствия аттестованных стандартных образцов состава включений, а также сложности создания программных алгоритмов и псевдоформул для расчета содержания НМВ, в том числе, из-за их нестехиометрического состава.

Поэтому целью настоящей работы было совершенствование метода искровой атомно-эмиссионной спектроскопии применительно к определению оксисульфидов в конструкционной стали посредством уточнения градуировочных графиков, разработки алгоритмов учета единичных выбросов искр и выведения формул пересчета на соответствующий тип НМВ, а также варьированием параметров измерений интенсивности спектральных линий.

Экспериментальная часть

Объектами настоящего исследования были выбраны пять образцов проката (72-2-1-6, 27-2-2-6, 69-4-1-2, 72-2-1-2, 75-2-1-2) конструкционной стали, легированной марганцем (табл. 1), толщиной 30 ± 5 мм. Образец 72-2-1-6 использовали для разработки алгоритмов учета единичных выбросов искр и формул пересчета на соответствующий тип НМВ, а также оптимизации параметров измерений интенсивности спектральных линий.

Для контроля правильности выполнения измерений и корректировки градуировочных графиков использовали монолитные стандартные образцы (СО) стали как отечественного, так и зарубежного производства, соответствующие содержанию основного компонента в исследуемых образцах и линейному динамическому диапазону градуировочных зависимостей: ИСО 004, ИСО УГ 2л, ИСО УГ 3л, ИСО УГ 8л, УГ 82, УГ 88, УГ 91, УГ 95, УГ 96, ИСО УГ 102, ИСО УГ 112, ИСО

Таблица 1. Химический состав объектов исследования (ГОСТ 19281–2014)**Table 1.** Chemical composition of the objects under study (GOST 19281–2014)

Компонент	Содержание компонента, % масс.			
	09Г2ФБ-1	12ГСБЮ	17Г1С-У	17Г1С-У-1
C	0,08 – 0,13	0,1 – 0,14	0,15 – 0,2	0,15 – 0,2
Si	0,15 – 0,35	0,25 – 0,5	0,4 – 0,6	До 0,6
Mn	До 1,7	1,1 – 1,6	1,15 – 1,55	До 1,55
Ni	До 0,3	До 0,3	До 0,3	До 0,3
S	До 0,035	До 0,035	До 0,035	До 0,035
P	До 0,03	До 0,03	До 0,03	До 0,03
Cr	До 0,3	До 0,3	До 0,3	До 0,3
V	0,05 – 0,09	До 0,12	До 0,12	До 0,12
N	До 0,012	До 0,008	До 0,012	До 0,012
Nb	0,02 – 0,05	0,03 – 0,05	—	—
Ti	—	0,005 – 0,02	—	—
Al	—	0,01 – 0,06	—	—
Cu	До 0,3	До 0,3	До 0,3	До 0,3
As	До 0,08	До 0,08	До 0,08	До 0,08

Таблица 2. Параметры измерений ИАЭС**Table 2.** SAES measurement parameters

Параметр	Значение
Продувка аргоном, л/мин	3
Длительность продувки аргоном, мкс	1000
Скорость потока аргона при предварительной интеграции и интеграции, л/мин	3
Продолжительность предварительной интеграции, мкс	100
Продолжительность интеграции, мкс	7900
Частота искр при предварительной интеграции, Гц	400
Частота искр при интеграции, Гц	400
Фазовая задержка, мкс	0
Скорость потока аргона после анализа, л/мин	0,4
Длина волны аналитической линии/ линии внутреннего стандарта, нм:	
Al I/Fe II	394,4/273,07
Ca II/фон	396,85/175,68
Mg I/фон	285,21/175,68
Mn II/Fe II	293,31/273,07
S I	180,73

УГ 113, ИСО УГ 114, ИСО УГ 117, ИСО УГ 124, ИСО УГ 125, С 042, РГ 28а, BS 4942А, СОП 50, NCS HS11717а-4, NCS HS11717а-5, NCS HS11717а-6, SPL LA-0В.

Искровой атомно-эмиссионный анализ монолитных образцов, предварительно обработанных на полуавтоматическом фрезерном станке Her-

zog HPF (Herzog, Германия), осуществляли с применением спектрометра ARL iSpark 8860 (Thermo Fisher Scientific, Швейцария), оснащенного ПО OXSAS с опцией для определения HMB Spark-DAT. Измерение интенсивности спектральных линий элементов, образующих включения, — Al, Ca, Mg, Mn и серы — проводили в условиях, рекомендованных производителем спектрометра (табл. 2) в атмосфере аргона особой чистоты марки 6,0.

В связи с отсутствием стандартных образцов оксисульфидов объемную долю Al_2O_3MnS , $Al_2O_3MnSMgO$, $Al_2O_3MnSCaS$, $Al_2O_3CaOCaS$, $Al_2O_3CaOMgOCaS$ в стали предварительно определяли по ASTM E1245 (способ 3) с использованием СЭМ серии MIRA3 (TESCAN, Чехия) с ЭДС-детектором для рентгеноспектрального микроанализа модели ULTIM MAX (OXFORD Instruments, Великобритания), оснащенного системой автоматизированного определения неметаллических включений Aztec. Массовую долю оксисульфидов (x , % масс.) рассчитывали по формуле:

$$x = \omega/2 \quad (1)$$

с учетом принятого допущения, что значение плотности включения равно половине плотности стали [32].

Обсуждение результатов

Условия определения оксисульфидов в конструкционной стали изучали в три этапа. На первом этапе для повышения точности результатов определения компонентов, входящих в состав HMB, корректировали градуировочные графики

Таблица 3. Характеристики градуировочных графиков для определения Al, Ca, Mn и серы методом ИАЭС
Table 3. Characteristics of calibration curves for the determination of Al, Ca, Mn and sulfur by SAES method

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Диапазон определяемых содержаний, % масс.	Уравнение градуировочной зависимости		R^2
Al	394,4	0,0001 – 0,094	Исх.	$y = 1,669x + 0,007$	0,9922
			Скорр.	$y = 1,675x + 0,007$	0,9921
Ca	396,85	0,00001 – 0,0026	Исх.	$y = 369,8x + 0,2$	0,9853
			Скорр.	$y = 391,7x + 0,2$	0,9726
Mn	293,31	0,0001 – 2,23	Исх.	$y = 0,070x^3 - 0,489x^2 + 1,837x + 0,004$	0,9969
			Скорр.	$y = 0,045x^3 - 0,413x^2 + 1,792x + 0,007$	0,9978
S	180,73	0,0002 – 0,02	Исх.	$y = 431002x + 2475$	0,9063
			Скорр.	$y = 416682x + 2539$	0,9098

Таблица 4. Результаты определения Al, Ca, Mg, Mn и серы в СО стали ($n = 3$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 4,30$)

Table 4. Results of Al, Ca, Mg, Mn and sulfur determination in CRM of steel ($n = 3$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 4,30$)

Компонент	Индекс СО	Содержание, % масс.			S_r	$t_{\text{экрп}}$
		Аттестованное	Найденное, $\bar{x} \pm \Delta$			
Al	УГ 96	0,031	Исх.	$0,032 \pm 0,001$	0,02	2,00
			Скорр.	$0,033 \pm 0,006$	0,07	1,75
Ca	С 042	0,0010	Исх.	$0,0014 \pm 0,0005$	0,1	3,46
			Скорр.	$0,0011 \pm 0,0007$	0,3	0,40
Mg	BS 4942 А	0,0004	Исх.	$0,0003 \pm 0,0001$	0,2	2,00
Mn	ИСО УГ 124	1,41	Исх.	$1,37 \pm 0,03$	0,008	5,50
			Скорр.	$1,40 \pm 0,01$	0,004	4,00
Сера	SPL LA-0B	0,0023	Исх.	$0,0022 \pm 0,0001$	0,03	2,00
			Скорр.	$0,0023 \pm 0,0001$	0,03	1,00

путем добавления дополнительных точек. На втором — разрабатывали алгоритмы учета единичных выбросов искр компонентов и формулы пересчета на соответствующий тип НМВ. Точность определения НМВ улучшили на третьем этапе разработки методики за счет оптимизации параметров измерений — времени задержки измерения интенсивности спектральной линии и количества обрабатываемых искр.

Поскольку содержание НМВ прямо пропорционально общему содержанию компонентов, их образующих, с увеличением точности определения Al, Ca, Mg, Mn и серы увеличивается точность определения включений. Содержание, например, оксидных включений можно рассчитать по формуле:

$$C_{\text{Э}_x\text{O}_y} = C_{\text{Э}} K_{\text{Э}_x\text{O}_y} \text{Э}_i \text{Ratio}, \quad (2)$$

где $C_{\text{Э}_x\text{O}_y}$ — содержание оксидного включения; $C_{\text{Э}}$ — общее содержание компонента, полученное по градуировочному графику; $K_{\text{Э}_x\text{O}_y}$ — коэффициент пересчета содержания компонента в соответствующий оксид; $\text{Э}_i \text{Ratio}$ — значение соотношения содержания компонента в составе оксид-

ного включения к его общему содержанию. Для улучшения точности определения Al, Ca, Mn и серы, образующих оксисульфиды в конструкционной стали, провели корректировку градуировочных графиков (табл. 3) нанесением дополнительных точек, соответствующих содержанию компонентов в монолитных стандартных образцах стали ИСО 004, ИСО УГ 2л, ИСО УГ 3л, ИСО УГ 8л, УГ 82, УГ 88, УГ 91, УГ 95, ИСО УГ 102, ИСО УГ 112, ИСО УГ 113, ИСО УГ 114, ИСО УГ 117, ИСО УГ 125, РГ 28а, СОП 50, NCS HS11717а-4, NCS HS11717а-5, NCS HS11717а-6. Это позволило улучшить чувствительность определения Al и Ca и увеличить коэффициент корреляции градуировочных зависимостей для определения марганца и серы (табл. 3).

Правильность определения Al, Ca, Mg, Mn и серы по исходным (исх.) и скорректированным (скорр.) градуировочным графикам проверяли путем анализа стандартных образцов стали УГ 96, С 042, BS 4942 А, ИСО УГ 124, SPL LA-0B (табл. 4). Тестовая статистика Стьюдента не выявила систематической погрешности ($t_{\text{экрп}}(\text{скорр.}) < t_{\text{табл}}$) и показала увеличение точности резуль-

татов определения, полученных по скорректированным градуировочным графикам ($t_{\text{экс}}(\text{корр.}) < t_{\text{экс}}(\text{исх.})$). Значения относительного стандартного отклонения S_r (0,004 – 0,3), рассчитанные по значениям содержания Al, Ca, Mg, Mn и серы после корректировки градуировочных графиков, свидетельствуют об удовлетворительной прецизионности определения компонентов (см. табл. 4).

На втором этапе разработки методики определения оксисульфидов предложены алгоритмы учета единичных искр в сочетании с псевдоформулой, обеспечивающие правильность определения типа и содержания включений. Основное и необходимое допущение, позволяющее выполнить задачу второго этапа, — формулы оксисульфидов на основании предварительного определения типа включений методом СЭМ с ЭДС представлены как $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$.

Для учета единичных искр, соответствующих определенным типам оксисульфидов, скорректированы ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$), разработаны ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$) или использованы рекомендованные производителем спектрометра ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$) алго-

ритмы на базе шаблона SdatQuIC в программной опции Spark-DAT. SdatQuIC позволяет вычислять соотношение между содержанием нерастворимой формы компонента, образующей включение соответствующего типа, и общим содержанием компонента в образце. Предложенные алгоритмы исключают ложноположительную регистрацию сигналов за счет одновременного учета всплеск интенсивности аналитических линий компонентов, образующих оксисульфид, и фильтрации всплеск, которые потенциально принадлежат НМВ другого типа (табл. 5).

Основными переменными алгоритма (см. табл. 5, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$) являются: 500 — номер искры, с которой начинается учет скачков интенсивности; 1500 — номер искры, на которой заканчивается учет скачков интенсивности; Al07_0 — аналитическая линия алюминия; Ca03_0 — аналитическая линия кальция; Mg03_0 — аналитическая линия магния; S01_0 — аналитическая линия серы; a — группа переменных учета пиков высокой интенсивности Al, Ca, Mg, серы; b — группа переменных, ограничивающая максимальную величину скачков интенсивности; c — коэффициенты, учитывающие аномальные искры; d — переменная, обеспечивающая коррект-

Таблица 5. Алгоритмы учета искр, соответствующих включениям

Table 5. Algorithms for accounting sparks corresponding to inclusions

Оксисульфид	Обозначение алгоритма	Алгоритм
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$	AlS CaMg <i>iRatio</i>	SdatQuIC4 (500, 1500, Al07_0, Ca03_0, Mg03_0, S01_0, a, b, c, d)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$	AlMgMnS <i>iRatio</i>	SdatQuIC4 (500, 1500, Al07_0, Mg03_0, Mn03_0, S01_0, a, b, c, d)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$	AlCaMnS <i>iRatio</i>	SdatQuIC4 (500, 1500, Al07_0, Ca03_0, Mn03_0, S01_0, a, b, c, d)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$	AlCaS_Mg <i>iRatio</i>	SdatQuIC4 (500, 1500, Al07_0, Ca03_0, Mg03_0, S01_0, a, b, c, d)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$	AlCaMgS <i>iRatio</i>	SdatQuIC4 (500, 1500, Al07_0, Ca03_0, Mg03_0, S01_0, a, b, c, d)

Таблица 6. Расчетные формулы для определения содержания оксисульфидов

Table 6. Calculation formulae for determining the concentration of oxysulfides

Оксисульфид	Формула	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$	№ 1	$\text{Al07_8} \cdot \text{AlS_CaMg } iRatio \cdot 3,50$
	№ 2	$(\text{Al07_8} \cdot 1,89 + \text{Mn03_8} + \text{S01_8}) \cdot \text{AlS_CaMg } iRatio \cdot 0,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$	№ 1	$\text{Al07_8} \cdot \text{AlMgMnS } iRatio \cdot 4,24$
	№ 2	$(\text{Al07_8} \cdot 1,89 + \text{Mg03_8} \cdot 1,67 + \text{Mn03_8} + \text{S01_8}) \cdot \text{AlMgMnS } iRatio \cdot 0,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$	№ 1	$\text{Al07_8} \cdot \text{AlCaMnS } iRatio \cdot 4,83$
	№ 2	$(\text{Al07_8} \cdot 1,89 + \text{Ca03_8} + \text{Mn03_8} + \text{S01_8}) \cdot \text{AlCaMnS } iRatio \cdot 0,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$	№ 1	$\text{Al07_8} \cdot \text{AlCaS_Mg } iRatio \cdot 4,26$
	№ 2	$(\text{Al07_8} \cdot 1,89 + \text{Ca03_8} \cdot 1,40 + \text{Ca03_8} + \text{S01_8}) \cdot \text{AlCaS_Mg } iRatio \cdot 0,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$	№ 1	$\text{Al07_8} \cdot \text{AlCaMgS } iRatio \cdot 5,01$
	№ 2	$(\text{Al07_8} \cdot 1,89 + \text{Ca03_8} \cdot 1,40 + \text{Mg03_8} \cdot 1,67 + \text{Ca03_8} + \text{S01_8}) \cdot \text{AlCaMgS } iRatio \cdot 0,5$

Примечание. Al07_8, Mn03_8, S01_8, Mg03_8, Ca03_8 — обозначение содержаний алюминия, марганца, серы, магния и кальция, определенных по соответствующим аналитическим линиям (см. табл. 1); 0,5 — поправочный коэффициент.

ность вычисления отношения интенсивностей, соответствующих содержанию компонента во включении и его общему содержанию.

Для определения содержания оксисульфидов предложено два варианта псевдоформул (табл. 6). В основе первого варианта псевдоформулы лежит логика, заложенная в ПО оборудования, согласно которой SdatQuIC, вне зависимости от количества скомбинированных для обработки вспышек искр каналов, представляет собой соотношение содержания первого компонента во включении соответствующего типа к общему содержанию компонента, растворенного в матрице. В нашем случае первым компонентом является Al, поэтому расчетная формула в качестве основных множителей содержит содержание Al и коэффициент его пересчета (рассчитанный по атомным массам) в соответствующий оксисульфид ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$): 3,50; 4,24; 4,83; 4,26; 5,01 соответственно. Во втором варианте расчетной формулы один из множителей представлен суммой содержаний компонентов, составляющих включение, с учетом коэффициентов пересчета в соответствующие оксиды (Al_2O_3 , MgO , CaO): 1,89; 1,67; 1,40 соответственно.

Выбор подходящего для количественной оценки сочетания алгоритма с псевдоформулой проводили на основании тестовой статистики Стьюдента путем сопоставления результатов определения оксисульфидов разных типов ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$) методами ИАЭС и СЭМ с ЭДС в образце конструкционной стали с маркировкой 72-2-1-6 (табл. 7). Значение

содержания оксисульфидов x_O , полученное методом СЭМ с ЭДС, принято в качестве опорного.

Удовлетворительные результаты ($t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$) получены по псевдоформуле № 2 для оксисульфидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$ (см. табл. 7). Поскольку тестовая статистика Стьюдента при интерпретации данных по оксисульфидам отдельных типов не показала 100 %-ного прохождения по критерию ни для одного из рассматриваемых вариантов формул, предложено в дальнейшем проводить сравнение результатов, предварительно просуммировав содержания оксисульфидов отдельных типов. Этот способ хорошо согласуется с общепринятым предоставлением данных, полученных методом СЭМ с ЭДС, и позволяет нивелировать эффект от вклада допущений в интерпретацию результатов.

Таким образом, на втором этапе исследования статистически подтверждены максимальная близость опорных и найденных содержаний оксисульфидов ($t_{\text{эксп}} = 0,11 < t_{\text{табл}} = 2,26$) и отсутствие систематической погрешности при условии суммирования включений всех соответствующих типов, определенных по разработанным алгоритмам в сочетании с расчетной формулой № 2 (см. табл. 7).

Так как псевдоформула является многопараметрической функцией, объединяющей алгоритмы подсчета искр, измерения интенсивностей и определения компонентов, на третьем этапе работы для повышения точности определения оксисульфидов выбирали количество искр, подлежащих обработке, и время задержки интегрирования аналитического сигнала компонентов, образующих включения.

Таблица 7. Результаты определения оксисульфидов в конструкционной стали 72-2-1-6 по стандартной (ASTM E1245, способ 3) и разработанной методикам ($n = 10$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,26$)

Table 7. Results of the oxysulfide determination in 72-2-1-6 construction steel according to the standard (ASTM E1245, method 3) and developed methods ($n = 10$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,26$)

Оксисульфид	Содержание, % масс.			S_r	$t_{\text{эксп}}$
	Опорное, x_O	Формула	Найденное, $\bar{x} \pm \Delta$		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$	0,00041	1	$0,00021 \pm 0,00016$	1,1	2,67
		2	$0,0012 \pm 0,0009$	1,1	1,97
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$	0,0029	1	$0,00021 \pm 0,00017$	1,2	35,6
		2	$0,0010 \pm 0,0008$	1,2	5,33
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$	0,00068	1	$0,00028 \pm 0,00023$	1,2	3,89
		2	$0,0012 \pm 0,0010$	1,2	1,09
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$	0,00003	1	$0,00008 \pm 0,00008$	1,4	1,41
		2	$0,00002 \pm 0,00002$	1,4	1,38
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$	0,0001	1	$0,0044 \pm 0,0012$	0,4	8,30
		2	$0,0008 \pm 0,0002$	0,4	7,54
Сумма оксисульфидов	0,0041	1	$0,0052 \pm 0,0012$	0,3	1,97
		2	$0,0042 \pm 0,0027$	0,9	0,11

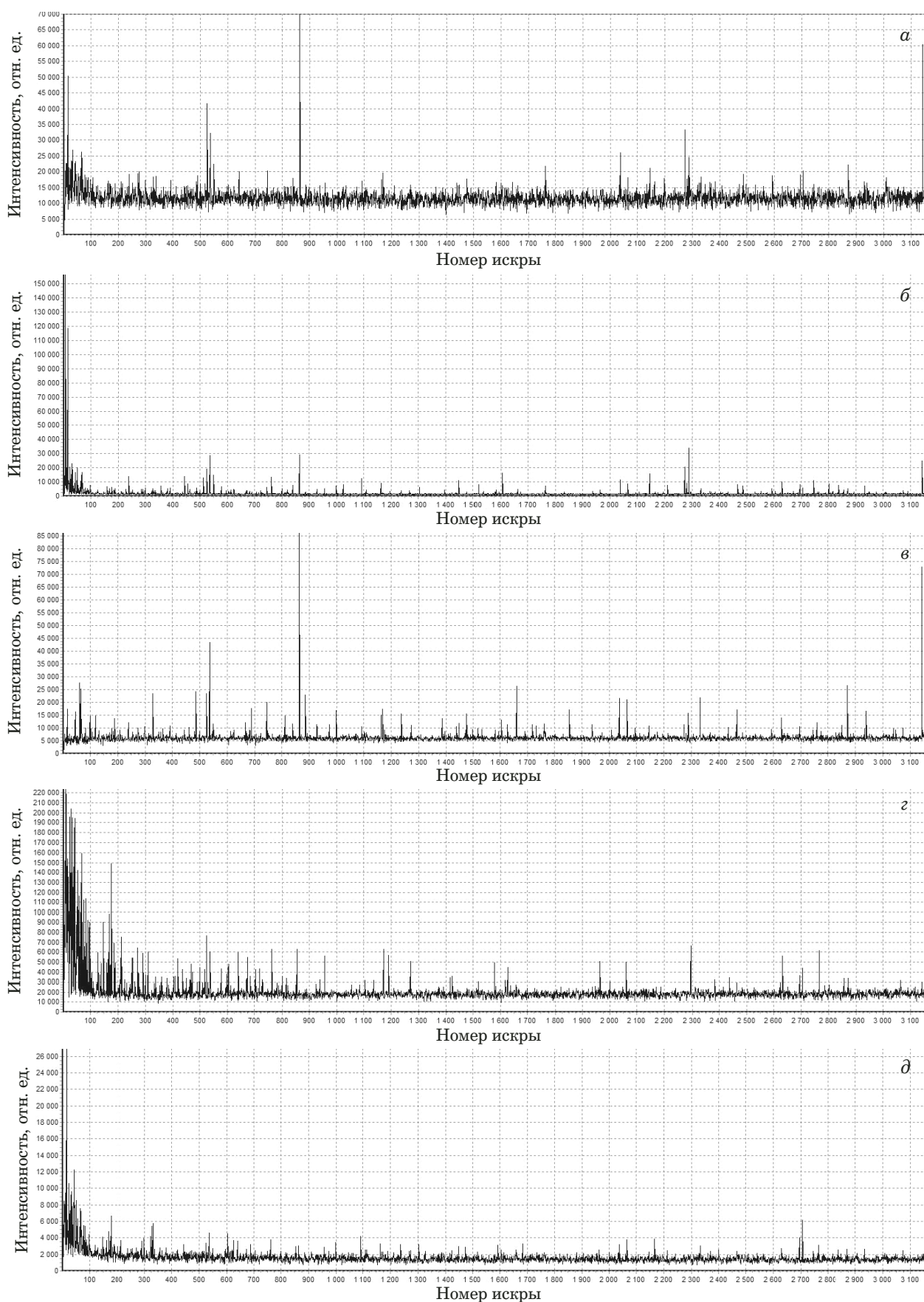


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий компонентов от номера искры в образце конструкционной стали 72-2-1-6: *a* — Al; *б* — Ca; *в* — Mg; *г* — Mn; *д* — серы

Fig. 2. Dependence of the intensity of the lines of individual elements on the spark number in the sample of 72-2-1-6 construction steel: *a* — Al; *b* — Ca; *c* — Mg; *d* — Mn; *e* — sulfur

Таблица 8. Результаты определения оксисульфидов при различных значениях искрового интервала и времени задержки измерений ($n = 10$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,26$; $x_{\text{O}} = 0,0041\%$)

Table 8. Results of determining the oxysulfides at different spark intervals and measurement delay times ($n = 10$; $P = 0.95$; $t_{\text{tabl}} = 2.26$; $x_{\text{O}} = 0.0041\%$)

Номер серии	Параметр		Содержание оксисульфидов, $\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	$t_{\text{эксп}}$
	Искровой интервал			
	Номер искры начала учета	Номер искры завершения учета		
1	1	3160	0,005 ± 0,003	0,68
2	100	3160	0,0087 ± 0,0067	1,53
3	200	3160	0,0074 ± 0,0039	1,87
4	300	3160	0,0082 ± 0,0064	1,46
5	400	3160	0,0059 ± 0,0032	1,24
6	500	3160	0,003 ± 0,002	1,20
7	500	1500	0,0042 ± 0,0027	0,11
8	500	1700	0,0072 ± 0,0048	1,44
9	500	1900	0,0041 ± 0,0036	0,01
10	500	2200	0,0040 ± 0,0042	0,07
11	500	2500	0,018 ± 0,024	1,30
12	500	2800	0,0033 ± 0,0019	1,01
Время задержки измерения, мкс				
1		0	0,00019 ± 0,00008	109,14
2		10	0,00039 ± 0,00038	22,23
3		20	0,0056 ± 0,0026	1,29
4		30	0,0057 ± 0,0035	1,05
5		40	0,0049 ± 0,0026	0,73
6		50	0,0038 ± 0,0019	0,35
7		60	0,0024 ± 0,0015	2,67
8		70	0,0037 ± 0,0024	0,35
9		80	0,0098 ± 0,0088	1,46
10		90	0,0051 ± 0,0043	0,54
11		100	0,0014 ± 0,0011	5,37
12		110	0,0045 ± 0,0040	0,23
13		130	0,007 ± 0,004	1,36
14		150	0,0015 ± 0,0016	3,65
15		170	0,0030 ± 0,0054	0,45

С применением простого теста Стьюдента исследовали возможность высокоточного определения оксисульфидов, состоящих из Al, Ca, Mg, Mn и серы, в искровом диапазоне 1 – 3160 (рис. 2, а – д). Минимальное экспериментальное значение критерия Стьюдента $t_{\text{эксп}} = 0,01$ соответствует искровому интервалу 500 – 1900 (табл. 8).

Задержка времени интегрирования означает, что система детектирования считывает аналитический сигнал каждой искры в заданный интервал через определенный временной промежуток. Для образца конструкционной стали 72-2-1-6 рассмотрено пятнадцать различных вариантов задержки времени интегрирования, мкс: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 130,

150 и 170 (см. табл. 8). Установлено, что правильность определения оксисульфидов можно повысить при задержке измерения аналитического сигнала компонентов 110 мкс ($t_{\text{эксп}} = 0,23$).

В результате проведенных исследований скорректированы алгоритмы обработки искровых диаграмм (номера искры начала и окончания учета скачков интенсивности, 500 и 1900 соответственно) для оксисульфидов отдельных типов (табл. 9) с временем задержки интегрирования для Al, Ca, Mg, Mn и серы 110 мкс. Для расчета содержания включений рекомендовано сочетать алгоритмы с формулой № 2 с последующим суммированием содержаний оксисульфидов отдельных типов.

Таблица 9. Алгоритмы и псевдоформулы для определения НМВ в конструкционной стали методом ИАЭС**Table 9.** Algorithms and pseudo-formulas for determining NMI in construction steels by SAES method

Оксисульфид	Обозначение параметра	Запись параметра в ПО
Al ₂ O ₃ MnS	AlS_CaMg <i>iRatio</i> № 2	SdatQuIC4 (500, 1900, Al07_0, Ca03_0, Mg03_0, S01_0, a, b, c).d (Al07_8 · 1,89 + Mn03_8 + S01_8) · AlS_CaMg <i>iRatio</i> · 0,5
Al ₂ O ₃ MnSMgO	AlMgMnS <i>iRatio</i> № 2	SdatQuIC4 (500, 1900, Al07_0, Mg03_0, Mn03_0, S01_0, a, b, c).d (Al07_8 · 1,89 + Mg03_8 · 1,67 + Mn03_8 + S01_8) · AlMgMnS <i>iRatio</i> · 0,5
Al ₂ O ₃ MnSCaS	AlCaMnS <i>iRatio</i> № 2	SdatQuIC4 (500, 1900, Al07_0, Ca03_0, Mn03_0, S01_0, a, b, c).d (Al07_8 · 1,89 + Ca03_8 + Mn03_8 + S01_8) · AlCaMnS <i>iRatio</i> · 0,5
Al ₂ O ₃ CaOCaS	AlCaS_Mg <i>iRatio</i> № 2	SdatQuIC4 (500, 1900, Al07_0, Ca03_0, Mg03_0, S01_0, a, b, c).d (Al07_8 · 1,89 + Ca03_8 · 1,40 + Ca03_8 + S01_8) · AlCaS_Mg <i>iRatio</i> · 0,5
Al ₂ O ₃ CaOMgOCaS	AlCaMgS <i>iRatio</i> № 2	SdatQuIC4 (500, 1900, Al07_0, Ca03_0, Mg03_0, S01_0, a, b, c).d (Al07_8 · 1,89 + Ca03_8 · 1,40 + Mg03_8 · 1,67 + Ca03_8 + S01_8) · AlCaMgS <i>iRatio</i> · 0,5

Таблица 10. Результаты определения оксисульфидов в промышленных образцах конструкционной стали по стандартной и разработанной методикам ($N = 3$; $n = 10$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 4,30$)**Table 10.** Results of determining oxysulfides in industrial samples of construction steels according to standard and developed methods ($N = 3$; $n = 10$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 4,30$)

Маркировка образца	Содержание оксисульфидов, % масс.		S_r	Среднеквадратическое отклонение повторяемости, σ_r^2 , % масс.	Предел повторяемости, r , % масс.	$t_{\text{эксп}}$
	СЭМ с ЭДС, x_0	ИАЭС, $\bar{x} \pm \Delta$				
27-2-2-6	0,0020	0,0023 ± 0,0012	0,22	0,0039	0,018	0,97
69-4-1-2	0,0035	0,0050 ± 0,0048	0,39	0,0044	0,020	1,36
72-2-1-2	0,0038	0,0039 ± 0,0020	0,21	0,0040	0,018	0,21
75-2-1-2	0,0028	0,0020 ± 0,0015	0,30	0,0033	0,015	2,20

Разработанный способ определения оксисульфидов методом ИАЭС апробирован при анализе четырех образцов проката конструкционной низколегированной марганцовистой стали. Для образцов стали проведено три серии определений ($N = 3$) оксисульфидов в условиях внутривлабораторной прецизионности с десятью параллельными определениями ($n = 10$) в каждой серии (табл. 10).

На основании рекомендаций РМГ 61 рассчитаны показатели и пределы повторяемости для десяти параллельных определений, а также относительные стандартные отклонения определения НМВ методом ИАЭС (см. табл. 10). Предложенный усовершенствованный вариант метода ИАЭС позволяет определять оксисульфиды в конструкционной стали с достаточной для спектральных методов прецизионностью: значения S_r не превышают 0,39, тестовая статистика Стьюдента подтвердила отсутствие систематической погрешности результатов.

Заключение

В результате проведенного исследования показана возможность экспрессного определения неметаллических включений в конструкционной стали, легированной марганцем, методом искро-

вой атомно-эмиссионной спектрометрии. При этом суммарная продолжительность проведения анализа с учетом подготовки проб сокращена с 18 ч (СЭМ с ЭДС) до 10 мин (ИАЭС). Рассчитаны метрологические характеристики определения суммы оксисульфидов в конструкционных сталях. Разработанный усовершенствованный вариант метода ИАЭС может быть рекомендован к применению в лабораториях металлургических предприятий.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малахов Н. В., Мотовилина Г. Д., Хлусова Е. И. и др. Структурная неоднородность и методы ее снижения для повышения качества конструкционных сталей / Вопросы материаловедения. 2009. № 3(59). С. 52 – 64.
2. Губенко С. И., Парусов В. В., Деревянченко И. В. Неметаллические включения в стали. — Донецк: АРТ-ПРЕСС, 2005. — 536 с.
3. Гун Г. С., Селиванова Е. С., Полякова М. А. Сравнительный анализ требований стандартов на определение неметаллических включений в стали и сплавах / Качество в обработке материалов. 2016. Т. 2. № 6. С. 33 – 39.
4. Илькун В. И., Ульева Г. А., Решоткина Е. Н. и др. Влияние неметаллических включений на образование трещин / Труды ун-та. 2020. № 4(81). С. 18 – 23.

5. **Ånmark N., Karasev A., Jönsson P. G.** The effect of different non-metallic inclusions on the machinability of steels / *Materials*. 2015. Vol. 8. N 2. P. 751 – 783. DOI: 10.3390/ma8020751
6. **Федосеева Е. М.** Изучение неметаллических включений в металле трубных сталей с применением термического анализа / *Вест. Пермского нац. исслед. политехнич. ун-та. Машиностроение, материаловедение*. 2014. Т. 16. № 3. С. 30 – 36.
7. **Yang W., Peng K., Zhang L., et al.** Deformation and fracture of non-metallic inclusions in steel at different temperatures / *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9. N 6. P. 15016 – 15022. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.10.066
8. **Vasconcellos da Costa e Silva A. L.** The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications / *J. Mater. Res. Technol.* 2019. Vol. 8. N 2. P. 2408 – 2422. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.01.009
9. **Toribio J., Ayaso F. -J., González B., et al.** Fracture behaviour of high-strength cold-drawn pearlitic steel wires: The role of non-metallic inclusions / *Procedia Struct. Integr.* 2021. Vol. 33. P. 1203 – 1208. DOI: 10.1016/j.prostr.2021.10.136
10. **Scorza D., Carpinteri A., Ronchei C., et al.** A novel methodology for fatigue assessment of high strength steels with non-metallic inclusions / *Procedia Struct. Integr.* 2022. Vol. 39. P. 503 – 508. DOI: 10.1016/j.prostr.2022.03.123
11. **Vantadori S., Ronchei C., Scorza D., et al.** Influence of non-metallic inclusions on the high cycle fatigue strength of steels / *Int. J. Fatigue*. 2022. Vol. 154. 106553. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106553
12. **Sidorova E., Karasev A., Kuznetsov D., et al.** Investigation of the initial corrosion destruction of a metal matrix around different non-metallic inclusions on surfaces of pipeline steels / *Materials*. 2022. Vol. 15. N 7. 2530. DOI: 10.3390/ma15072530
13. **Lou X., Andresen P. L., Rebak R. B.** Oxide inclusions in laser additive manufactured stainless steel and their effects on impact toughness and stress corrosion cracking behavior / *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 499. P. 182 – 190. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.11.036
14. **Григорович К. В., Красовский П. В., Трушников А. С.** Анализ неметаллических включений — основа контроля качества стали и сплавов / *Аналитика и контроль*. 2002. Т. 6. № 2. С. 133 – 142.
15. **Сидоренко Т. И., Возная В. И., Белаш Ю. С., Ермаченко Е. В.** Автоматический анализ неметаллических включений в стали с помощью электронного микроскопа с энергодисперсионным микроанализатором / *Литье и металлургия*. 2022. № 1. С. 64 – 69. DOI: 10.21122/1683-6065-2022-1-64-69
16. **Морозов А. О., Погодин А. М., Комолова О. А. и др.** Контроль оксидных неметаллических включений в процессе производства ИФ стали / *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 10. С. 782 – 790. DOI: 10.17073/0368-0797-2020-10-782-790
17. **Григорович К. В., Алпатов А. В., Румянцев Б. А. и др.** Исследование форм присутствия и содержания легких элементов в мелкодисперсных порошках интерметаллида Nb₃Al / *Перспективные материалы*. 2015. № 11. С. 79 – 87.
18. **Sawafuji Y.** Automatic ultrasonic testing of non-metallic inclusions detectable with size of several tens of micrometers using a double probe technique along the longitudinal axis of a small-diameter bar / *ISIJ Int.* 2021. Vol. 61. N 1. P. 1 – 10. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-248
19. **Игнатов М. Н., Игнатова А. М., Канина А. Е.** Идентификация и изучение свойств неметаллических включений в сварных соединениях / *Изв. вузов. Поволжский регион. Технические науки*. 2013. № 2(26). С. 140 – 148.
20. **Tian L., Liu L., Ma B., et al.** Evaluation of maximum non-metallic inclusion sizes in steel by statistics of extreme values method based on Micro-CT imaging / *Metall. Res. Technol.* 2022. Vol. 119. N 2. P. 1 – 8. DOI: 10.1051/metal/2022016
21. **Федосеева Е. М.** Изучение неметаллических включений в металле трубных сталей с применением термического анализа / *Вест. Пермского нац. исслед. политехн. ун-та. Машиностроение, материаловедение*. 2014. Т. 16. № 3. С. 30 – 36.
22. **Imashuku S., Wagatsuma K.** Cathodoluminescence analysis of nonmetallic inclusions in steel deoxidized and desulfurized by rare-earth metals (La, Ce, Nd) / *Metall. Mater. Trans. B*. 2020. Vol. 51. N 1. P. 79 – 84. DOI: 10.1007/s11663-019-01732-8
23. **Vlaicu G., Popescu V., Parsan F., et al.** Control of Ca in steels using spark data technique / *Rom. Rep. Phys.* 2010. Vol. 62. N 2. P. 350 – 359.
24. **Уманский А. А., Головатенко А. В., Симачев А. С.** Исследования неметаллических включений в рельсах из электросталей, легированных хромом / *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 12. С. 936 – 942. DOI: 10.17073/0368-0797-2019-12-936-942
25. **Бокк Д. Н., Лабусов В. А.** Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с иксовым возбуждением (обзор) / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 12. С. 5 – 19. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-5-19
26. **Бокк Д. Н., Лабусов В. А., Зарубин И. А.** Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с иксовым возбуждением / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 1. С. 92 – 97.
27. **Pande M. M., Guo M., Dumarey R., 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. DOI: 10.2355/isijinternational.51.1778
28. **Kaushik P., Lehmann J., Nadif M.** State of the art in control of inclusions, their characterization, and future requirements / *Metall. Mater. Trans. B*. 2012. Vol. 43. N 4. P. 710 – 725. DOI: 10.1007/s11663-012-9646-2
29. **Bengtson A., Sedlakova M., Schmitz H.-U., et al.** EUR 25153. Process based steel cleanliness investigations and rapid metallurgical screening of inclusions by modern PDA techniques (RAMSCI). European commission final report. — Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012. — 138 p. DOI: 10.2777/58274
30. **Meilland R., Dosdat L.** Rapid characterization of inclusionary cleanliness in steels by PDA-OES mapping / *Metall. Res. Technol.* 2002. Vol. 99. N 4. P. 373 – 382. DOI: 10.1051/metal:2002128
31. **Pissenberger A., Pissenberger E.** Automatic cleanness determination of production samples with OES/PDA / *BHM Berg und Huettenmaennische Monatshefte*. 2007. Vol. 1. N 152. P. 13 – 17. DOI: 10.1007/s00501-006-0265-6
32. **Janis D., Karasev A., Jönsson P. G.** Evaluation of Inclusion Characteristics in Low-Alloyed Steels by Mainly Using PDA/OES Method / *ISIJ Int.* 2015. Vol. 55. N 10. P. 2173 – 2181. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-172

REFERENCES

1. **Malakhov N. V., Motovilina G. D., Khlusova E. I., et al.** Structural heterogeneity and methods of its reduction for improvement of quality of structural steels / *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2009. N 3(59). P. 52 – 64 [in Russian].
2. **Gubenko S. I., Parusov V. V., Derevyanchenko I. V.** Non-metallic inclusions in steel. — Donetsk: ART-PRESS, 2005. — 536 p. [in Russian].
3. **Gun G. S., Selivanova E. S., Polyakova M. A.** Comparative analysis of the requirements in standards to assess the content of non-metallic inclusions in steel and alloys / *Kachestvo Obrab. Mater.* 2016. N 2(6). P. 33 – 39 [in Russian].
4. **Ilkun V. I., Ulyeva G. A., Reshetkina E. N., et al.** Influence of non-metallic inclusions on the formation of cracks / *Tr. Univ.* 2020. N 4(81). P. 18 – 23 [in Russian].
5. **Ånmark N., Karasev A., Jönsson P. G.** The effect of different non-metallic inclusions on the machinability of steels / *Materials*. 2015. Vol. 8. N 2. P. 751 – 783. DOI: 10.3390/ma8020751
6. **Fedosееva E. M.** The study of non-metallic inclusions in metal pipe steels using thermal analysis / *Vestn. Perm. Univ. Mashinostroyeniye, Materialovedeniye*. 2014. Vol. 16. N 3. P. 30 – 36 [in Russian].

7. **Yang W., Peng K., Zhang L., et al.** Deformation and fracture of non-metallic inclusions in steel at different temperatures / *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9. N 6. P. 15016 – 15022. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.10.066
8. **Vasconcellos da Costa e Silva A. L.** The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications / *J. Mater. Res. Technol.* 2019. Vol. 8. N 2. P. 2408 – 2422. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.01.009
9. **Toribio J., Ayaso F.-J., González B., et al.** Fracture behaviour of high-strength cold-drawn pearlitic steel wires: The role of non-metallic inclusions / *Procedia Struct. Integr.* 2021. Vol. 33. P. 1203 – 1208. DOI: 10.1016/j.prostr.2021.10.136
10. **Scorza D., Carpinteri A., Ronchei C., et al.** A novel methodology for fatigue assessment of high strength steels with non-metallic inclusions / *Procedia Struct. Integr.* 2022. Vol. 39. P. 503 – 508. DOI: 10.1016/j.prostr.2022.03.123
11. **Vantadori S., Ronchei C., Scorza D., et al.** Influence of non-metallic inclusions on the high cycle fatigue strength of steels / *Int. J. Fatigue.* 2022. Vol. 154. 106553. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106553
12. **Sidorova E., Karasev A., Kuznetsov D., et al.** Investigation of the initial corrosion destruction of a metal matrix around different non-metallic inclusions on surfaces of pipeline steels / *Materials.* 2022. Vol. 15. N 7. 2530. DOI: 10.3390/ma15072530
13. **Lou X., Andresen P. L., Rebak R. B.** Oxide inclusions in laser additive manufactured stainless steel and their effects on impact toughness and stress corrosion cracking behavior / *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 499. P. 182 – 190. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.11.036
14. **Grigorovitch K. V., Krasovsky P. V., Trushnikova A. S.** Analysis of non-metallic inclusions — the basis for quality control of steel and alloys / *Anal. Kontrol'.* 2002. Vol. 6. N 2. P. 133 – 142 [in Russian].
15. **Sidorenko T. I., Voznaya V. I., Belash Yu. S., Ermachenok E. V.** Automatic analysis of nonmetallic inclusions in steel using electron microscope with energy dispersive microprobe / *Lit'e Metallurg.* 2022. N 1. P. 64 – 69 [in Russian]. DOI: 10.21122/1683-6065-2022-1-64-69
16. **Morozov A. O., Pogodin A. M., Komolova O. A., et al.** Control of oxide non-metallic inclusions in production of if steel / *Izv. Vuzov. Chern. Metallurgiya.* 2020. Vol. 63. N 10. P. 782 – 790 [in Russian]. DOI: 10.17073/0368-0797-2020-10-782-790
17. **Grigorovich K. V., Alpatov A. V., Rumyantsev B. A., et al.** Study of powders presence and contents of light elements in finely divided Nb₃Al / *Mater. Appl. Res.* 2016. N 7. P. 310 – 315. DOI: 10.1134/S207511331G02012X
18. **Sawafuji Y.** Automatic ultrasonic testing of non-metallic inclusions detectable with size of several tens of micrometers using a double probe technique along the longitudinal axis of a small-diameter bar / *ISIJ Int.* 2021. Vol. 61. N 1. P. 1 – 10. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-248
19. **Ignatov M. N., Ignatova A. M., Kanina A. E.** Identification and properties of nonmetallic inclusions in welded joints / *Izv. Vuzov. Povolzh. Region. Tekhn. Nauki.* 2013. N 2(26). P. 140 – 148 [in Russian].
20. **Tian L., Liu L., Ma B., et al.** Evaluation of maximum non-metallic inclusion sizes in steel by statistics of extreme values method based on Micro-CT imaging / *Metall. Res. Technol.* 2022. Vol. 119. N 2. P. 1 – 8. DOI: 10.1051/metal/2022016
21. **Fedoseeva E. M.** The study of non-metallic inclusions in metal pipe steels using thermal analysis / *Vestn. Perm. Nats. Issl. Politekhn. Univ. Mashinostr. Materialoved.* 2014. Vol. 16. N 3. P. 30 – 36 [in Russian].
22. **Imashuku S., Wagatsuma K.** Cathodoluminescence analysis of nonmetallic inclusions in steel deoxidized and desulfurized by rare-earth metals (La, Ce, Nd) / *Metall. Mater. Trans. B.* 2020. Vol. 51. N 1. P. 79 – 84. DOI: 10.1007/s11663-019-01732-8
23. **Vlaicu G., Popescu V., Parsan F., et al.** Control of Ca in steels using spark data technique / *Rom. Rep. Phys.* 2010. Vol. 62. N 2. P. 350 – 359.
24. **Umanskii A. A., Simachev A. S., Golovatenco A. V.** Nonmetallic inclusions in rails made of electro-steel alloyed with chromium / *Izv. Vuzov. Chern. Metallurgiya.* 2019. Vol. 62. N 12. P. 936 – 942 [in Russian]. DOI: 10.17073/0368-0797-2019-12-936-942
25. **Bock D. N., Labusov V. A.** Determination of non-metallic inclusions in metal alloys by spark atomic emission spectrometry (review) / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 12. P. 5 – 19 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-5-19
26. **Bock D. N., Labusov V. A., Zarubin I. A.** Determination of non-metallic inclusions in metal alloys by spark optical emission spectrometry / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2015. Vol. 81. N 1. P. 92 – 97 [in Russian].
27. **Pande M. M., Guo M., Dumarey R., 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. DOI: 10.2355/isijinternational.51.1778
28. **Kaushik P., Lehmann J., Nadif M.** State of the art in control of inclusions, their characterization, and future requirements / *Metall. Mater. Trans. B.* 2012. Vol. 43. N 4. P. 710 – 725. DOI: 10.1007/s11663-012-9646-2
29. **Bengtson A., Sedlakova M., Schmitz H.-U., et al.** EUR 25153. Process based steel cleanliness investigations and rapid metallurgical screening of inclusions by modern PDA techniques (RAMSCI). European commission final report. — Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012. — 138 p. DOI: 10.2777/58274
30. **Meilland R., Dosdat L.** Rapid characterization of inclusionary cleanliness in steels by PDA-OES mapping / *Metall. Res. Technol.* 2002. Vol. 99. N 4. P. 373 – 382. DOI: 10.1051/metal:2002128
31. **Pissenberger A., Pissenberger E.** Automatic cleanliness determination of production samples with OES/PDA / *BHM Berg und Huettenmaennische Monatshefte.* 2007. Vol. 1. N 152. P. 13 – 17. DOI: 10.1007/s00501-006-0265-6
32. **Janis D., Karasev A., Jönsson P. G.** Evaluation of Inclusion Characteristics in Low-Alloyed Steels by Mainly Using PDA/OES Method / *ISIJ Int.* 2015. Vol. 55. N 10. P. 2173 – 2181. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-172