

Анализ вещества**Substances analysis**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-5-19

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ
В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ
АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИСКРОВОМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ (ОБЗОР)**© **Дмитрий Николаевич Бокк^{1,2}, Владимир Александрович Лабусов^{1,2,3}**¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: bokk@vmk.iae.nsk.su² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

*Статья поступила 3 апреля 2018 г. Поступила после доработки 3 апреля 2018 г.
Принята к публикации 25 октября 2018 г.*

Настоящая статья посвящена обзору публикаций по определению неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с регистрацией спектров единичных искр. Основным преимуществом данного метода является высокая экспрессность (~1 мин на измерение), что позволяет использовать его для производственного контроля. Попадание искрового разряда в неметаллическое включение приводит к резкому возрастанию (вспышкам) интенсивности спектральных линий элементов, составляющих включение, поскольку содержание этих элементов в металлической матрице обычно значительно ниже. Распределение интенсивности спектральной линии элемента, полученное по нескольким тысячам спектров, состоит из двух частей: функции Гаусса, соответствующей содержанию элемента в растворенном виде, и асимметричной добавки в области высоких значений интенсивности, обусловленной включениями. Определение включений построено на допущении, что интенсивность линии элемента в спектре искры пропорциональна его содержанию в массе вещества, испаренной искрой. Таким образом, по градуировочной зависимости, построенной с использованием образцов с аттестованным общим содержанием элемента, можно не только определить доли растворенного и нерастворенного элемента, но и размеры отдельных включений. Однако определение этих размеров ограничено диапазоном 1 – 20 мкм. К тому же в настоящее время определению поддаются в основном только включения, содержащие Al. Трудности возникают как с элементами, которые практически не растворяются в сталях (O, Ca, Mg, S), так и с теми, содержание которых в растворенном виде обычно велико (Si, Mn). Пока невозможно также определение карбидных и нитридных включений в сталях по линиям C и N. Снизить пределы обнаружения включений, содержащих Si и, возможно, Mn, позволяет применение спектроскопии с временным разрешением. Использование внутреннего стандарта при определении включений также снижает пределы обнаружения, но может приводить к искажению результатов. Применение твердотельных линейных детекторов излучения вместо фотоумножителей позволило разработать более надежный внутренний стандарт на основе фона в окрестности спектральной линии. Верификация результатов анализа затруднена из-за отсутствия стандартных образцов состава включений. Продолжение исследований позволит расширить номенклатуру определяемых данным методом включений.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; неметаллические включения; анализ сталей и сплавов.

**DETERMINATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN METAL ALLOYS
BY SPARK ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (review)**© **Dmitry N. Bock^{1,2}, Vladimir A. Labusov^{1,2,3}**¹ Institute of Automation and Electrometry SB RAS, Novosibirsk, Russia; e-mail: bokk@vmk.iae.nsk.su.² LLC VMK-Optoelektronika, Novosibirsk, Russia.³ Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia.

Received April 3, 2018. Revised April 3, 2018. Accepted October 25, 2018.

A review of publications regarding detection of non-metallic inclusions in metal alloys using optical emission spectrometry with single-spark spectrum registration is presented. The main advantage of the method - an extremely short time of measurement (~ 1 min) - makes it useful for the purposes of direct production control. A spark-induced impact on a non-metallic inclusion results in a sharp increase (flashes) in the intensities of spectral lines of the elements that comprise the inclusion because their content in the metal matrix is usually rather small. The intensity distribution of the spectral line of the element obtained from several thousand of single-spark spectra consists of two parts: i) the Gaussian function corresponding to the content of the element in a dissolved form, and ii) an asymmetric additive in the region of high intensity values attributed to inclusions. Their quantitative determination is based on the assumption that the intensity of the spectral line in the single-spark spectrum is proportional to the content of the element in the matter ablated by the spark. Thus, according to the calibration dependence constructed using samples with a certified total element content, it is possible not only to determine the proportions of the dissolved and undissolved element, but also the dimensions of the individual inclusions. However, determination of the sizes is limited to a range of 1 – 20 μm . Moreover, only Al-containing inclusions can be determined quantitatively nowadays. Difficulties occur both with elements hardly dissolved in steels (O, Ca, Mg, S), and with the elements which exhibit rather high content in the dissolved form (Si, Mn). It is also still impossible to determine carbides and nitrides in steels using C and N lines. The use of time-resolved spectrometry can reduce the detection limits for inclusions containing Si and, possibly, Mn. The use of the internal standard in determination of the inclusions can also lower the detection limits, but may distort the results. Substitution of photomultipliers by solid-state linear radiation detectors provided development of more reliable internal standard, based on the background value in the vicinity of the spectral line. Verification of the results is difficult in the lack of standard samples of composition of the inclusions. Future studies can expand the range of inclusions to be determined by this method.

Keywords: (PDA-AES) atomic-emission spectroscopy; non-metallic inclusions; analysis of steels and alloys.

В настоящее время для обеспечения высокого качества металлического сплава недостаточно контролировать лишь его химический состав. 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. Неметаллические включения в сталях и сплавах обычно определяют с помощью трудоемких и времязатратных металлографических или электролитических методов. Однако в последнее время с повышением требований к качеству выпускаемых сплавов возникла необходимость в производственном контроле содержания включений. Это потребовало создания альтернативных более экспрессных методов контроля, таких как газовый фракционный анализ [1] и атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с искровым возбуждением и анализом спектров единичных искровых импульсов.

В большинстве применений АЭС с искровым возбуждением для получения аналитического сигнала используется интегральный спектр, в формировании которого участвует много искровых разрядов. Такой спектр является усреднением спектров отдельных разрядов, распределенных по некоторому диаметру на поверхности образца. Это позволяет снизить погрешности и пределы обнаружения при определении элементного состава образца. В то же время при интегрировании теряется информация о локальном составе образца: каждая искра испаряет

небольшой объем вещества, образуя кратер диаметром и глубиной в несколько десятков мкм, испаренное вещество попадает в плазму разряда, в результате чего возникает излучение, спектр которого содержит информацию об элементном составе этого вещества.

Таким образом, регистрация спектров отдельных искровых разрядов позволяет не только получить интегральный спектр (путем сложения спектров отдельных разрядов), но и обнаружить неоднородности элементного состава образца. Плавное изменение среднего уровня интенсивности спектральной линии говорит о некачественной пробоподготовке или неоднородном распределении элемента в металлической матрице; заниженные значения интенсивности линии могут означать присутствие дефектов в образце, каверн и полостей; вспышки интенсивности спектральной линии возникают при попадании искрового разряда в неметаллическое включение (НМВ) — обычно концентрация элемента во включении намного превосходит концентрацию этого же элемента, растворенного в металлической матрице.

Спектрометрия с регистрацией спектров единичных искр позволяет в кратчайший срок получить большой объем информации о содержании неметаллических включений в образце: их количестве, составе и размерах. Несмотря на то что существующие ограничения и недостаточная верификация не позволяют в полной мере использовать возможности данного метода, его успешно применяют для экспрессного определения вклю-

чений, в том числе, в целях производственного контроля. Метод помогает снизить затраты предприятия за счет своевременного обнаружения отклонений от технологических норм, что позволяет внести необходимую корректировку в процессе производства и избежать выпуска бракованных партий. Кроме того, данный метод применяют для изучения влияния различных модификаций оборудования и производственного процесса на содержание неметаллических включений в готовом сплаве, что чаще всего невозможно выполнить другими средствами. Это позволяет оптимизировать производство и точнее контролировать содержание включений в выпускаемых сплавах. Исследования, направленные на верификацию результатов анализа и совершенствование как приборной базы, так и программного обеспечения, в будущем могут существенно расширить область применения спектрометрии с регистрацией спектров единичных искр.

Настоящая статья посвящена обзору публикаций и систематизации полученной из них информации о разработке и применении метода атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым возбуждением для определения неметаллических включений.

Первая публикация по анализу распределения импульсов в атомно-эмиссионной спектрометрии (Pulse Distribution Analysis with Optical Emission Spectroscopy — PDA-OES) вышла в 1976 г. [2]. В ней сообщается о применении этого метода для определения растворенного и нерастворенного (т.е. содержащегося в составе НМВ) алюминия. С тех пор метод начали применять при производстве сталей, к которым предъявляются особые требования по чистоте.

В работе [3] описан «метод интегрирования пика» (PIM), который также позволяет разделить концентрацию алюминия на растворенную и нерастворенную части. Искровые разряды попадают в первую очередь в НМВ из-за средоточия линий напряженности электрического поля на границе раздела металл — диэлектрик, поэтому в начале процесса обескисливания интенсивность спектральной линии алюминия повышена. Таким образом, проинтегрировав начало графика зависимости интенсивности спектральной линии от времени отдельно, можно определить концентрацию нерастворенного алюминия.

Толчок к дальнейшему развитию метод получил благодаря работе [4], где приведена подтвержденная экспериментально математическая модель, на основании которой можно не только определять доли растворенного и нерастворенного элемента, но и размеры отдельных НМВ.

Искровую спектрометрию с регистрацией спектров единичных разрядов чаще всего применяют для определения включений в сталях тех марок, к которым предъявляются повышенные требования по чистоте, поэтому в подавляющем большинстве публикаций речь идет именно о сталях. Однако этот метод можно использовать для экспрессного определения неоднородностей и включений в любых металлических сплавах. Так, в работе [5] сообщается об определении включений борида титана в алюминиевых билетах. Кроме того, в рекламном буклете спектрометров ARL серии iSpark [6] приведен целый ряд типов включений — оксидов, шпинелей, карбидов, боридов, нитридов, солей и других соединений, — которые можно определять в алюминии и его сплавах с помощью искровой спектрометрии.

Определение неметаллических включений

Обычно НМВ определяют методом атомно-эмиссионной спектрометрии с помощью вакуумного или газонаполненного спектрометра с системой регистрации интенсивностей спектральных линий на основе фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). Поверхность образца шлифуют абразивом или обрабатывают на токарном или фрезерном станке. Спектры возбуждаются искровым разрядом в среде аргона. Образец подвергается воздействию нескольких тысяч искр, регистрируют интенсивность спектральных линий в спектрах отдельных искровых разрядов. Первые несколько сотен спектров отбрасывают во избежание влияния поверхностных загрязнений и процесса обжига на результаты анализа. Данные представляют в виде зависимостей интенсивностей спектральных линий от времени (рис. 1).

Зарегистрированный спектр искрового разряда — это итог сложного процесса, который включает формирование искры (поджиг), за которым следует подача изменяющегося во времени тока разряда, испарение определенной массы вещества пробы, возбуждение и ионизацию этого испаренного вещества, и, наконец, передачу излучения в спектрометр. Помимо концентрации элемента, в испаренной искрой области образца на интенсивность спектральной линии влияет множество факторов, изменения которых носят случайный характер. В работе [4] экспериментально доказано, что распределение интенсивности спектральной линии равномерно растворенного в образце элемента в спектрах отдельных искровых разрядов удовлетворительно аппроксимируется функцией Гаусса. Особый же интерес при анализе спектров отдельных разрядов пред-

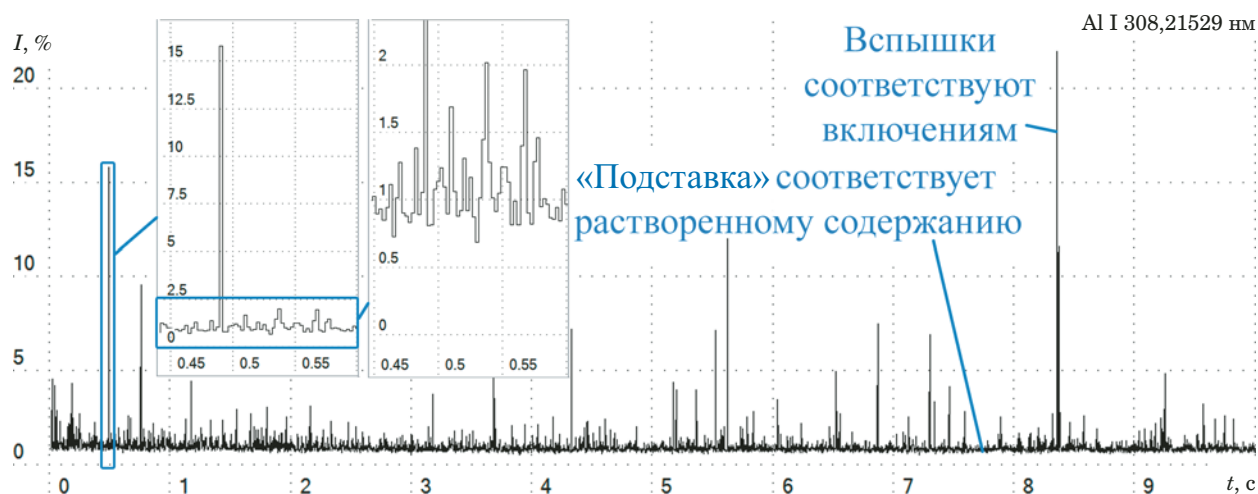


Рис. 1. Зависимость интенсивности спектральной линии алюминия от времени в стандартном образце стали УГ76

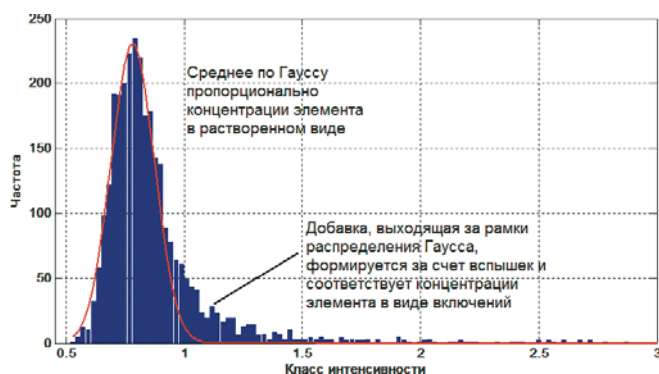


Рис. 2. Гистограмма распределения интенсивности спектральной линии Al в стандартном образце стали УГ76

ставляют именно неоднородности распределения элементов в образце.

Одна из причин неоднородного распределения элементов в образце — НМВ. Обычно элементы, образующие включения, содержатся в образце и в растворенном виде, но концентрация элемента в НМВ намного превосходит концентрацию этого элемента, растворенного в матрице. Поэтому попадание искры во включение приводит к резкому увеличению интенсивности (вспышкам) спектральных линий элементов, входящих в состав этого включения. Например, раскисленные алюминием стали содержат включения оксида алюминия Al_2O_3 , количество и размеры которых влияют на свойства стали. Концентрация алюминия в сталях колеблется от ppm до нескольких процентов, тогда как его концентрация во включении Al_2O_3 составляет 53 %. Чем больше размер включения оксида алюминия, а значит, доля этого включения в массе вещества, испаренного искрой, и чем меньше уровень содержания растворенного алюминия, тем больше различие между средним уровнем интенсивности

его спектральной линии и ее значением во вспышке.

Таким образом, если элемент присутствует в образце как в растворенном виде, так и в составе НМВ, то распределение интенсивности спектральной линии этого элемента состоит из двух частей: интенсивности, соответствующие растворенному содержанию, распределены согласно функции Гаусса, тогда как вспышки, происходящие от НМВ, формируют асимметричную добавку в области высоких значений интенсивности (рис. 2). Аппроксимировав левую часть распределения функцией Гаусса, можно найти статистические характеристики — математическое ожидание и среднеквадратическое отклонение (СКО), которые будут относиться к содержанию растворенного элемента.

Такое распределение позволяет установить границу, которая с определенной вероятностью отделит вспышки (интенсивность спектральной линии выше границы определения) от интенсивностей, относящихся к содержанию растворенного элемента (значения интенсивности, которые лежат ниже границы определения). Обычно границу определения вспышек I_{thd} вычисляют по формуле [4]:

$$I_{thd} = \overline{I}_{sol} + 3\sigma,$$

где $\overline{I}_{sol}$ — средняя интенсивность без учета вспышек, σ — СКО интенсивностей без учета вспышек.

Определение НМВ опирается на следующие допущения:

интенсивность спектральной линии элемента в спектре отдельного искрового разряда зависит от массы этого элемента, испаренной искрой;

на границе раздела металл — диэлектрик плотность расположения линий напряженности электрического поля возрастает, вследствие чего

центр кратера искры, которая попала во включение, будет находиться на границе раздела включение — матрица;

размеры большинства НМВ много меньше размеров кратера искрового разряда, поэтому при определении отдельных включений полагают, что включение полностью испаряется одним искровым разрядом.

Рассмотрим каждое из этих допущений подробнее.

В АЭС связь интегральной интенсивности спектральной линии элемента I с его концентрацией в образце C описывается уравнением Ломакина – Шайбе:

$$I = aC^b,$$

где a и b — константы.

Интегральный спектр по сути является усреднением множества спектров отдельных разрядов, поэтому логично предположить, что такая связь интенсивности спектральной линии элемента с его концентрацией должна иметь место и в спектрах отдельных искровых разрядов. Концентрация в этом случае будет равна отношению испаренной массы элемента к общей массе вещества пробы, испаренной искрой. Искровой разряд обладает высокой стабильностью и воспроизводимостью, поэтому в первом приближении можно считать, что испаряемая масса вещества не изменяется от разряда к разряду. Тогда интенсивность спектральной линии элемента I_i в спектре i -го отдельного искрового разряда будет зависеть лишь от испаренной этой искрой массы элемента m_i :

$$I_i = am_{sp}^{-b} m_i^b,$$

где m_{sp} — масса вещества, испаряемая одним разрядом.

Эта зависимость позволяет выполнять градуировку для определения НМВ с использованием стандартных образцов, в которых аттестована лишь общая концентрация элементов. Полученная таким образом градуировочная зависимость дает возможность вычислять локальную концентрацию или испаренную отдельным разрядом массу элемента.

Если бы поверхность образца была идеально однородной и на ней отсутствовали бы какие-либо включения, то искры попадали бы в ближайшую к концу противоиэлектрода точку образца. Кратер прожиг был бы очень маленьким — его диаметр не был бы нулевым только потому, что каждая искра испаряет определенное количество вещества с поверхности образца, изменяя таким образом ее рельеф. На практике же диаметр кратера прожиг равен нескольким миллиметрам.

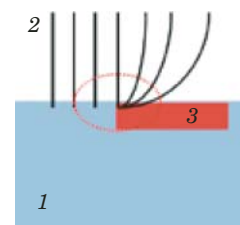


Рис. 3. Распределение напряженности электрического поля на границе раздела металлической матрицы и не проводящего ток включения: 1 — металлическая матрица образца; 2 — линии напряженности электрического поля; 3 — неметаллическое включение

Одна из причин, по которым искры попадают в точки, удаленные на миллиметры от ближайшей к концу противоиэлектрода, заключается в особой структуре электрического поля. Если на поверхности образца присутствует не проводящее ток включение, то есть и резкая металлическая граница. На этой границе концентрация линий напряженности электрического поля выше, чем на однородных металлических участках образца (рис. 3). Благодаря более высокой концентрации линий напряженности и, как следствие, более сильному электрическому полю искра легче попадает в границу раздела между включением и металлической матрицей [7].

Размеры НМВ зависят от качества сырья, технологического процесса, марки стали и других параметров. Они могут изменяться в широких пределах — от долей до нескольких сотен мкм. В качественных современных сталях размеры большинства включений значительно меньше объема вещества, испаряемого за один искровой разряд. В табл. 1 приведены примеры долей массы и объема включений размерами $\sim 1 - 10$ мкм от массы и объема вещества, испаряемого одной искрой [8].

Отдельную искру невозможно «привязать» к конкретной точке образца, поэтому при определении размеров включений считают, что включение полностью испаряется за одну искру и каждой вспышке спектральной линии соответствует одно включение. Такое допущение возможно, поскольку размеры включений малы относительно

Размеры включений оксида алюминия в веществе массой 64 нг, испаренной одной искрой

Диаметр, мкм	Масса, нг	Доля массы, %	Доля объема, %
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

но объема испаряемого искрой вещества, а искры, как описано выше, стремятся попадать в границу раздела металлической и непроводящей фаз. Благодаря этому большинство искр, попавших во включения, действительно испаряет эти включения целиком. Наличие же в образце большого числа крупных включений (которые не испарятся за один искровой разряд) делает определение размеров отдельных включений с помощью АЭС невозможным [7]. Существует также ненулевая вероятность того, что за одну искру испарятся два и более включений [9, 10]. Эта вероятность возрастает с увеличением количества включений на единицу объема образца, и ее необходимо учитывать при определении НМВ.

Определение концентраций растворенного и нерастворенного элемента. Элемент может присутствовать в сплаве одновременно и в растворенном виде, и в составе НМВ. Тогда общую концентрацию элемента можно разделить на две части, которые соответствуют растворенному и нерастворенному (т.е. в составе включений) элементу. Определение этих частей общей концентрации элемента является важной задачей при определении включений.

Как было сказано выше, интенсивности спектральной линии в спектрах единичных искр, которые относятся к содержанию растворенного элемента, распределены по закону Гаусса. Среднее значение (математическое ожидание) этой функции Гаусса и будет соответствовать концентрации растворенного элемента. Для выделения вспышек, соответствующих включениям, большинство исследователей использует итеративный алгоритм, например [8, 9, 11, 12]. На каждой итерации рассчитывают статистические характеристики набора интенсивностей — среднее и СКО. Далее в соответствии с выбранным критерием из набора удаляют вспышки — обычно это значения интенсивности, превышающие среднее значение более чем на три СКО. Затем действия повторяют для уменьшенного в ходе предыдущей итерации набора интенсивностей. Часто бывает достаточно трех-четырех итераций алгоритма [8, 12].

Градуировку проводят с использованием стандартных образцов для интегральной АЭС. Сначала по интегральному спектру определяют общую концентрацию элемента C_{tot} , а его концентрация в растворенном виде C_{sol} определяется произведением общей концентрации на F -фактор — отношение суммы интенсивностей, относящихся к содержанию растворенного элемента, ΣI_{sol} , к сумме всех интенсивностей ΣI_{tot} [9]:

$$F = \Sigma I_{sol} / \Sigma I_{tot}, \quad C_{sol} = F C_{tot}.$$

Концентрация нерастворенного элемента C_{insol} определяется разностью общей концентрации и его концентрации в растворенном виде:

$$C_{insol} = C_{tot} - C_{sol}.$$

В других рассмотренных источниках не приводятся точные указания по определению доли растворенного элемента. Однако разумно предположить, что можно применять коэффициенты градуировочной зависимости, полученной с использованием образцов для интегрального анализа, непосредственно к среднему значению интенсивностей без учета вспышек, полученному в результате работы итеративного алгоритма, которое с поправкой на предел обнаружения включений (вспышек) будет соответствовать содержанию растворенного элемента.

В работе [11] также рекомендуется сначала определять размеры отдельных включений, а затем вычислять долю нерастворенного элемента по его суммарной массе в обнаруженных включениях.

Определение размеров отдельных включений. Подробное описание определения размеров отдельных включений удалось обнаружить лишь в нескольких публикациях — [9] и [11, 12], причем приведенные в них способы несколько различаются.

Как было сказано выше, определение размеров отдельных включений опирается на предположение, что каждой вспышке интенсивности спектральной линии соответствует одно включение, т.е. искра, породившая эту вспышку, испарила только одно включение, и притом полностью. Чтобы определить размер включения, необходимо с помощью градуировочной зависимости поставить в соответствие вспышке интенсивности спектральной линии элемента концентрацию этого элемента в массе вещества, испаренной искрой. Затем на основании априорных сведений об образце и наличия совпадающих по времени вспышек других элементов следует сделать предположение о химическом составе этого включения. Полагая, что растворенный элемент равномерно распределен в объеме образца, можно выделить массу элемента, которая содержалась в НМВ. После этого остается только вычислить размер включения исходя из его предполагаемого химического состава.

В работе [9] определяют концентрацию элемента в массе вещества, испаренной единичной искрой, по следующей формуле:

$$C_{itot} = \frac{I_i C_{sol}}{\bar{I}_{sol}},$$

где $\bar{I}_{sol}$ — средняя интенсивность, соответствующая растворенному содержанию элемента.

Тот же самый шаг в работе [11] выполняют путем применения коэффициентов градуировочной зависимости непосредственно к I_i .

Если объем включения много меньше общего объема вещества, испаренного искрой, то в приближении можно считать, что концентрация нерастворенного элемента в массе, испаренной i -й искрой, равна

$$C_{iinc} = m_{iinc}/m_{sp} \approx C_{itot} - C_{sol},$$

где m_{iinc} — масса элемента, содержащаяся во включении; m_{sp} — масса вещества, испаренная искрой.

Испаряемую искрой массу вещества, усредненную по большому количеству разрядов, можно вычислить путем определения с помощью профилометрии объема кратеров, сформированных несколькими тысячами искр [9]. Тогда, зная C_{iinc} и m_{sp} , можно вычислить массу элемента, содержащуюся в испаренном i -й искрой включении, m_{iinc} . Чтобы вычислить размеры самого включения, необходимо сделать предположение о его химическом составе, опираясь на априорные сведения об образце и принимая во внимание наличие порожденных той же искрой вспышек других элементов. Например, рассмотрим распространенный случай — включение оксида алюминия Al_2O_3 . Попадание искры в такое включение приведет к одновременным вспышкам спектральных линий алюминия и кислорода. Если размеры включения определяют по вспышке спектральной линии алюминия, то масса включения будет равна

$$m_{iAl_2O_3} = \frac{m_{sp} C_{iinc} M_{Al_2O_3}}{M_{2Al}},$$

где C_{iinc} — концентрация элемента во включении, в данном случае — алюминия; $M_{Al_2O_3}$ — молекулярная масса оксида алюминия Al_2O_3 ; M_{2Al} — атомная масса двух атомов алюминия.

Если включение занимает значительную долю в объеме вещества, испаренном искрой, то концентрация растворенного элемента в массе вещества, испаренной i -й искрой, на самом деле будет ниже, чем усредненное по большому количеству искр значение C_{sol} . Поэтому определенная приведенным выше способом масса включения окажется заниженной. Чтобы избежать этого, в работе [9] предложено уточнить массу включения следующим образом. Объем включения, рассчитанный из полученной массы $m_{iAl_2O_3}$, вычитают из общего объема вещества, испаренного искрой. В оставшемся объеме концентрация растворенного алюминия должна быть равна C_{sol} , поскольку мы полагаем, что растворенный алю-

миний равномерно распределен в образце. Отсюда можно рассчитать массу растворенного алюминия, испаренную i -й искрой, а от массы перейти к концентрации растворенного алюминия в этой искре — C_{isol} . Затем нужно повторить расчет, определив концентрацию C_{iinc} с учетом нового значения C_{isol} . Авторы работы [9] используют две итерации этого расчета для определения размера включения.

Зная массу НМВ, можно вычислить его приведенный диаметр, т.е. диаметр сферического включения такой массы:

$$d_{iAl_2O_3} = 2 \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{m_{iAl_2O_3}}{\rho_{Al_2O_3}}},$$

где $\rho_{Al_2O_3}$ — плотность оксида алюминия.

Спектрометрия с искровым возбуждением не позволяет определять геометрические формы включений. Однако большинство мелких включений действительно имеют близкую к сферической форму, поэтому можно использовать приведенный диаметр для описания их размеров.

Полученные таким образом данные обычно представляют в виде гистограмм распределения включений определенного сорта (например, типов включений — оксидов, сульфидов или включений с известным химическим составом — Al_2O_3) по размерам и треугольных диаграмм, которые показывают соотношение количеств обнаруженных включений трех сортов.

Ограничения в определении неметаллических включений

АЭС с искровым возбуждением и регистрацией спектров единичных разрядов как метод определения НМВ обладает рядом уникальных преимуществ, таких как высокая экспрессность и большой объем анализируемого за одно измерение материала образца. За эти преимущества приходится платить существенными ограничениями, в частности, отсутствием возможности картирования — определения положения НМВ — и ограниченным диапазоном определяемых размеров включений. Подробное сравнение возможностей АЭС с искровым возбуждением и регистрацией спектров единичных разрядов и традиционных методов определения включений можно найти в работе [10].

Минимальный размер обнаружимого включения зависит от чувствительности спектрометра и выбранной спектральной линии, уровня содержания растворенного элемента и энергии искрового разряда. Чем ниже энергия искры, тем меньшее количество вещества пробы она испарит — повышается локальность анализа. Это означает,

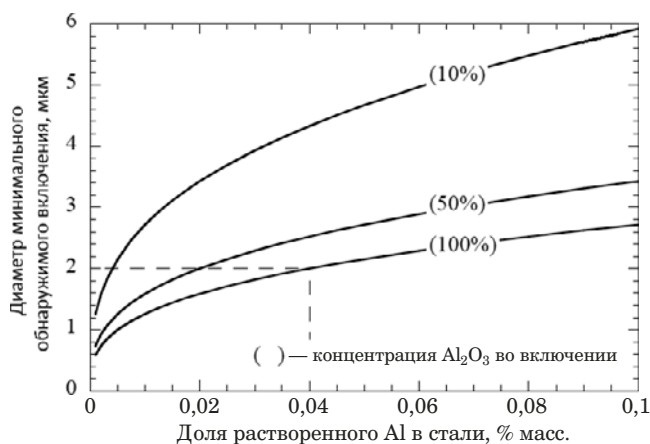


Рис. 4. Зависимость диаметра минимального обнаруживаемого включения от уровня содержания растворенного Al при разных содержаниях Al_2O_3 во включении

что увеличится доля массы включения фиксированного размера в массе вещества, испаренной искрой, — возрастет отношение сигнал/шум регистрируемых вспышек. Однако в то же время снижаются интенсивности спектральных линий в спектрах единичных разрядов и представительность анализа. Часто минимальный размер обнаруживаемого включения составляет 1 – 2 мкм, но это значение может сильно меняться в зависимости от приведенных выше характеристик и условий. В работе [10] приведены результаты теоретической оценки минимального размера обнаруживаемых включений оксида алюминия в зависимости от уровня содержания растворенного алюминия (рис. 4). Эта зависимость изменится при смене приборной базы или режима искрового генератора, но ее характер останется прежним.

Максимальный размер обнаруживаемого включения зависит в первую очередь от энергии искрового разряда. Поскольку искра имеет склонность попадать в границу раздела включение/матрица, для того, чтобы включение полностью испарилось за один разряд, его размер не должен превышать радиус кратера, образующегося на поверхности образца в результате воздействия единичного искрового разряда [7]. Обычно диаметр такого кратера составляет несколько десятков мкм, а максимальный размер обнаруживаемого включения — 10 – 20 мкм. Если же в образце будет присутствовать включение большего размера, оно испарится за два или более искровых разряда, и, соответственно, вспышки от этих разрядов будут интерпретированы как несколько отдельных включений.

Однако в работе [13] сообщается о наличии корреляции между результатами определения макроскопических включений (т.е. включений размером порядка сотен мкм и более) в подшипниковой стали ультразвуковыми методами и ко-

личеством вспышек линии магния, зарегистрированных с использованием атомно-эмиссионного спектрометра. Образцы для обоих методов отбирали из расплава практически одновременно. Наличие такой корреляции объясняется использованием промежуточного ковша, в основе огнеупорного материала которого был магний, а большинство включений представляло собой шпинели, образующиеся в результате реакции расплавленной стали со шлаком в сталеразливочном ковше или с футеровкой. Это позволило определять относительное содержание макровключений по количеству зарегистрированных вспышек линии магния, что было использовано на заводе ABS для оценки влияния различных изменений в производственном процессе на чистоту выпускаемой стали. Таким образом, можно сделать вывод, что знание источников и процессов образования включений позволяет использовать АЭС не только для определения микровключений, но и для оценки загрязненности металла макровключениями.

Еще одно важное ограничение связано с большим количеством включений в образце. С увеличением количества включений возрастает вероятность того, что за один разряд испарится больше одного включения. Это приводит к некоторому завышению размеров обнаруженных включений. Если же количество обнаруженных вспышек превышает половину от общего числа искр, то вероятность испарения нескольких включений за один разряд возрастает настолько, что ею уже нельзя пренебречь [10]. В этом случае результат определения количества включений на единицу объема будет существенно занижен.

Некоторые элементы, в частности O, Ca, Mg и S, обычно либо присутствуют в сталях только в составе включений, либо их содержание в растворенном виде ничтожно мало [11]. Поэтому общая концентрация такого элемента, определенная по интегральному спектру, фактически соответствует его содержанию во включениях. Однако в зависимости интенсивности спектральной линии такого элемента от времени часто наблюдается наличие фонового сигнала, как если бы этот элемент присутствовал и в растворенном виде. Согласно исследованиям [11] причиной такого сигнала является наличие большого количества мелких включений, содержащих рассматриваемый элемент. Каждая искра испаряет несколько подобных включений, за счет чего и формируется фоновый сигнал, обладающий еще и повышенным уровнем шума (СКО). В результате только крупные включения приводят к вспышкам и могут быть количественно охарактеризованы.

Наличие отчетливой, хотя и с большим разбросом, корреляции между площадью, занимаемой сульфидными включениями на шлифе образца, которую определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа, и количеством вспышек спектральной линии серы по результатам искровой спектрометрии с регистрацией спектров единичных искр установлено в работе [14]. Однако о промышленном использовании искровой спектрометрии для определения сульфидных включений говорить еще рано. Авторы указывают на необходимость продолжения исследования с образцами других марок стали для верификации метода.

Способы улучшения метрологических характеристик определения неметаллических включений

Даже при существующих ограничениях АЭС с искровым возбуждением и регистрацией спектров единичных разрядов позволяет получать много информации об образце в очень короткий срок. Потенциал этого способа для определения НМВ не раскрыт до конца, поэтому он продолжает развиваться. В литературе описаны приемы, которые позволяют расширить возможности способа, и направлены они в основном на снижение погрешностей определения и пределов обнаружения НМВ. Ниже приведены некоторые из таких приемов.

Настройка инструментальных параметров. Спектрометры, применяемые в различных приборах для регистрации спектров единичных искр, мало отличаются друг от друга. Это вакуумные или газонаполненные полихроматоры, построенные по схеме Пашена – Рунге [15], с ФЭУ в качестве системы регистрации. Основные приборы и их производители: ARL iSpark (Thermo Scientific) [16], Spectrolab (Spectro) [17], QSG 750 (OBLF) [18], PDA 8000 (Shimadzu) [19].

Искровые генераторы и параметры разряда, напротив, существенно различаются в различных приборах. В докладе [11] можно найти сводную таблицу с диапазонами, в которых изменяются режимы искрового источника и параметры измерения различных приборов. Описания основных режимов искровых генераторов в трех приборах — ARL 4460, QSN 750 и Spectrolab — приведены в работе [20].

Энергия искрового разряда определяет количество испаряемого искрой материала образца и может изменяться в широких пределах — примерно от 0,05 до 0,2 Дж на искру. Часто значение энергии искры неизвестно. Масса испаряемого искрой вещества может изменяться на порядок величины, от 20 до 200 нг, но чаще всего состав-

ляет 50 – 100 нг. С уменьшением массы испаряемого искрой вещества увеличивается отношение сигнал/шум вспышек, порожденных мелкими включениями, но в то же время снижается представительность измерений по спектрам единичных искр и интегральным спектрам, если количество искр в измерении остается прежним. Кроме того, снижается максимальный размер обнаружимого включения, поскольку уменьшается объем искрового кратера, а значит, и максимальный диаметр включения, которое искра способна испарить целиком. Таким образом, энергию искрового разряда и, соответственно, массу вещества, испаряемую искрой, необходимо выбирать исходя из компромисса между нижними пределами обнаружения включений, представительностью и скоростью измерений и максимальным размером обнаружимого включения.

Длительность и зависимость тока от времени — форма искрового разряда — тоже бывает различной. Например, форма разряда может быть треугольной или состоящей из начального, короткого и с высокой амплитудой, искрового пика, за которым следует более продолжительная и слабая по амплитуде дуговая часть. Согласно инструкции [21] такой комбинированный, с искровой и дуговой составляющими, разряд эффективнее доставляет атомарный пар пробы в плазму разряда, что приводит к повышению интенсивностей спектральных линий аналитов при той же массе испаренного искрой вещества.

Частота искровых разрядов обычно лежит в диапазоне 100 – 800 Гц. Частота влияет только на экспрессность анализа, поэтому ее целесообразно повышать. Увеличение частоты ограничено скоростью считывающей электроники и предельной мощностью искрового генератора. При достижении определенной мощности импульсов также начинается процесс переплавления и гомогенизации материала пробы и присутствующих в нем включений, что недопустимо при определении НМВ.

Во избежание влияния поверхностных загрязнений и других факторов на результаты анализа спектры первых нескольких сотен искр, относящиеся к процессу обжига, не участвуют в анализе. Интенсивности спектральных линий некоторых элементов в этих спектрах повышены (например, Al, Ca), тогда как интенсивности линий других элементов (например, Fe, Cr) снижены. Уровни интенсивностей спектральных линий изменяются в процессе обжига, поэтому и СКО интенсивностей спектральных линий на этом промежутке выше. Процесс обжига заканчивается, как только стабилизируются интенсивности спектральных линий. На то, как скоро это произойдет, влияют режим искрового генерато-

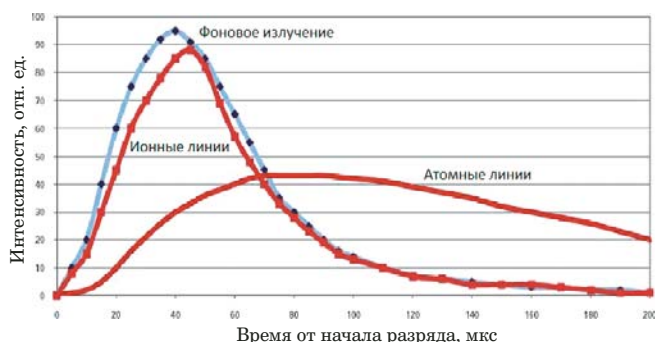


Рис. 5. Изменение интенсивностей фонового излучения, ионных и атомных линий в течение искрового разряда

ра, пробоподготовка и свойства образца (например, теплоемкость, теплопроводность, наличие поверхностных дефектов). Поэтому количество удаляемых из анализа искр различается у разных приборов. Для надежности это количество устанавливают с запасом: оно обычно составляет 400 – 700 искр.

Разные производители используют разное количество искровых разрядов для проведения однократного измерения (одного прожига) — от 700 до 4200. Обычно измерение составляют несколько тысяч искр для того, чтобы обеспечить необходимую статистику. Выбирая этот параметр, необходимо найти компромисс между длительностью измерения и объемом получаемой выборки. Авторы доклада [11] рекомендуют регистрировать за одно измерение спектры как минимум 2000 искр.

Для надежного определения НМВ требуется как минимум пять прожигив на один образец [11]. Однако на такое количество измерений уходит слишком много времени по меркам производственного контроля, поэтому промежуточные образцы обычно прожигают по 2 – 3 раза, а образцы окончательного продукта — 4 – 10 раз.

Пробоподготовка. В целом требования к качеству поверхности образца для определения НМВ не отличаются от норм пробоподготовки для интегральной АЭС. Однако для подготовки поверхности металлической пробы к интегральному АЭС анализу часто используют абразив, что нежелательно при определении включений. Распространенным абразивным материалом является корунд (Al_2O_3). Во многих работах указано, что частицы абразива остаются на поверхности образца и влияют на результаты определения НМВ, порождая паразитные всплески спектральных линий аналитов, которые определяют как включения. Альтернативой применению абразива является обработка образцов на фрезерном или токарном станке. Этот способ позволяет быстро получать образец с поверхностью необ-

ходимого качества без загрязнения частицами, которые могут привести к паразитным всплескам спектральных линий аналитов. В работах [11, 12] приведено экспериментальное сравнение обработки образцов с помощью абразива и фрезерования. Эти экспериментальные данные подтверждают приведенные выше тезисы.

Таким образом, для подготовки проб рекомендуется использовать фрезерный или токарный станок. Применение абразива возможно, только если не планируется определять включения, содержащие те же элементы, что и частицы абразива.

Спектрометрия с разрешением по времени. Спектральный фон и ионные спектральные линии, которые накладываются на аналитические атомные, повышают шумы при регистрации аналитического сигнала, поэтому снижение интенсивностей ионных линий и уровня фона приводит к повышению отношения сигнал/шум, а значит, к снижению пределов обнаружения. Одним из способов снижения интенсивностей ионных линий и спектрального фона является применение спектрометрии с разрешением по времени. Ее принцип заключается в следующем. Излучение ионных линий, атомных линий и фона распределено во времени в течение единичного разряда неравномерно (рис. 5 [22]). Максимум излучения ионных линий и фона приходится на начало разряда, тогда как излучение атомных линий распределено во времени более равномерно и может продолжаться даже после прекращения подачи тока (это явление называется послесвечением [22]).

Таким образом, если выбрать определенную задержку между началом разряда и началом регистрации спектра, можно повысить отношение интенсивностей атомных линий к интенсивностям ионных линий и фону. При этом для разных линий, например, дуговой и искровой, оптимальны различные временные интервалы регистрации спектра [23]. Кроме того, есть причины полагать, что атомизация, а значит, и возникновение излучения в случае некоторых типов НМВ могут происходить позднее, чем в случае металлической матрицы [11]. Если это верно, то спектрометрия с разрешением по времени позволяет увеличить отношение сигнал/шум всплесков при определении таких включений. Часто в литературе спектрометрия с разрешением по времени для определения включений упоминается применительно к включениям, содержащим кремний и марганец.

Кремний и марганец являются важными легирующими элементами в сталях, и определение включений, содержащих эти элементы, представляет интерес для металлургов. Обычно реги-

страция вспышек спектральных линий кремния и марганца в стали затруднена из-за высокого уровня и флуктуаций их интенсивностей, относящихся к содержанию растворенного элемента. Для того чтобы повысить отношение сигнал/шум вспышек спектральных линий этих элементов и применяют спектрометрию с разрешением по времени. В литературе можно найти противоречивые сведения относительно эффективности этого подхода. Так, авторам доклада [11] удалось достичь двукратного повышения отношения сигнал/шум вспышек спектральной линии Si за счет применения оптимального времени задержки между началом разряда и началом регистрации спектра. В той же публикации говорится, что применение задержки при регистрации вспышек спектральной линии Mn не приводит к повышению отношения сигнал/шум, поэтому для этого элемента рекомендуется регистрировать излучение, порожденное разрядом, целиком. Но в работе [24], напротив, приведена информация о существенном повышении отношения сигнал/шум регистрируемых вспышек спектральной линии Mn за счет применения спектрометрии с разрешением по времени. Мы полагаем, что в этом вопросе следует больше доверять авторам работы [11], поскольку они использовали для эксперимента прибор Spectrolab M10, который позволяет записывать развертку сигнала полностью, а значит, позволяет для одних и тех же искр получить спектры, зарегистрированные с разной задержкой и без нее.

Применение внутреннего стандарта. В интегральном АЭС анализе применение спектральной линии основы в качестве внутреннего стандарта является общепринятой практикой. При регистрации спектров единичных искровых разрядов все не так однозначно, и внутренний стандарт необходимо применять с осторожностью, чтобы не получить искажение результатов анализа. Чаще всего под внутренним стандартом при определении включений понимают применение в качестве аналитического сигнала последовательности соотношений интенсивностей спектральных линий аналита и основы в спектрах единичных искр. При наличии корреляции между ними деление на соответствующие интенсивности основы приводит к снижению шумов в зависимости аналитического сигнала от времени, а значит, к снижению пределов обнаружения вспышек. Но корреляции между интенсивностями спектральных линий аналита и основы в спектрах единичных искр может и не быть [24], тогда применение внутреннего стандарта не только бессмысленно, но и вредно, поскольку в результате деления интенсивностей спектральной линии аналита на интенсивности линии

основы в отсутствие корреляции между ними шумы увеличиваются. Кроме того, попадание искр в какие-либо дефекты на поверхности образца — например, в каверны или полости, которые могли возникнуть в процессе усадки металла, — является причиной экстремально низких значений интенсивности спектральной линии основы. При делении интенсивностей линии аналита на такие заниженные значения интенсивностей основы возникают ложные вспышки, которые приводят к ошибочному увеличению количества зарегистрированных включений. В докладе [11] предложено исключить из расчета те искры, в спектрах которых интенсивность спектральной линии основы ниже определенной границы (обычно эту границу устанавливают на три СКО ниже среднего значения интенсивности). Это позволяет увеличить надежность применения внутреннего стандарта, однако не поможет в случае отсутствия корреляции между интенсивностями линий аналита и основы.

Существует и другой прием, который основан на вычислении массы вещества, испаренной каждой отдельной искрой [11]. В этом случае градуировочные графики строят в виде зависимости интенсивности спектральной линии элемента от его испаренной массы, а не от концентрации. При наличии каналов регистрации и градуировочных графиков для определения всех элементов, содержащихся в образце, такой подход позволяет вычислять вариации испаренной массы от искры к искре и применять эти данные в качестве внутреннего стандарта. Но этот прием не универсален и даже при наличии возможности его применения не всегда дает положительный результат [11].

Применение твердотельных линейных детекторов вместо ФЭУ. В работе [25] показана возможность применения спектрометра на основе линейных твердотельных детекторов излучения (ТДИ) вместо традиционно используемых ФЭУ для определения включений. Применение линейных ТДИ вместо ФЭУ позволяет определить форму контура спектральной линии и уровень фона в ее окрестности в спектре каждого искрового разряда. Эти преимущества можно использовать для расширения возможностей определения включений с помощью спектрометрии с искровым возбуждением.

Так, в публикации [26] описаны способы снижения пределов обнаружения НМВ и погрешностей их определения, основанные на использовании повышенной информативности спектров, зарегистрированных с помощью линейных ТДИ. Среди прочего, в статье предложен способ применения фона в окрестности спектральной линии в качестве внутреннего стандарта, который

исключает возможность возникновения ложных всплеск и при этом позволяет использовать все спектры последовательности в измерении (отсутствует необходимость исключать из расчета спектры с низкой интенсивностью линий основы).

Статистические методы. Наличие мелких включений, размеры которых не превышают размера минимально обнаружимого включения, приводят к отклонению распределения интенсивностей спектральной линии от функции Гаусса. Из-за большого числа таких включений может образоваться дополнительный максимум левее границы определения всплеск; медиана распределения может сместиться вправо, что приведет к завышению определяемого значения доли растворенного элемента. С другой стороны, согласно законам статистики существует ненулевая вероятность того, что всплеск интенсивности спектральной линии возникнет в отсутствие НМВ. Поэтому поиск способов более надежного выделения всплеск является одним из возможных подходов к решению задачи снижения пределов обнаружения и погрешностей определения включений.

В работе [20] была предпринята попытка аппроксимировать распределение интенсивности спектральной линии элемента, который содержится в образце как в растворенном виде, так и в составе включений, с помощью суммы двух функций Гаусса, одна из которых соответствует содержанию растворенного, а другая — нерастворенного элемента. Однако такая аппроксимация часто приводит к ошибкам и содержит слишком много параметров (по три на каждую функцию Гаусса: среднее, СКО и масштабирующий коэффициент). Поэтому в той же статье рассмотрен вариант аппроксимации с использованием логнормальной функции. Авторами была получена зависимость коэффициента, рассчитанного на основе второй производной логнормальной функции, от концентрации включений оксида алюминия в синтетических образцах, созданных путем порошковой металлургии.

В публикации [27] рассмотрены некоторые способы вычисления границы определения всплеск (метод Оцу, тест Налимова). Однако авторы пришли к выводу, что наиболее распространенный метод вычисления границы определения всплеск по сумме среднего значения и трех СКО является и наиболее адекватным.

Распределение интенсивностей спектральной линии, относящихся к содержанию растворенного элемента, не всегда корректно описывается функцией Гаусса. Особенно это касается измерений с использованием спектрометрии с разрешением по времени и задержкой регистрации относительно начала искрового разряда. Это обуслов-

лено эффектом «джиттера»: флуктуациями времени задержки начала регистрации относительно начала разряда. В таком случае применение обычной модели может привести к выделению ложных всплеск или, наоборот, к тому, что часть всплеск перестанет определяться. Для решения этой проблемы в докладе [11] предложено использовать более сложные функции и комбинации этих функций для аппроксимации распределения интенсивностей спектральной линии. Границу определения всплеск тогда выбирают в соответствии с выбранной аппроксимирующей функцией так, чтобы вероятность появления интенсивностей, принадлежащих распределению, за этой границей имела определенное значение — обычно 0,003, что соответствует трем СКО от среднего в случае гауссова распределения.

Автоматизация анализа неметаллических включений

Химический состав НМВ сильно меняется в зависимости от технологического процесса и марки сплава. Поэтому обычно для того, чтобы установить химический состав обнаруженных НМВ, недостаточно просто найти и сопоставить совпадения всплеск спектральных линий разных элементов — необходимо также иметь априорные сведения о химическом составе присутствующих в образце НМВ, на основании которых специалист может отнести обнаруженное включение к тому или иному типу. Однако существуют работы, которые направлены на автоматизацию процесса определения химического состава НМВ.

Для решения такой задачи применяют сложные математические методы обработки сигналов. В работе [8] предложено применять многофакторный анализ (Multivariate analysis). Он позволяет выделить группы включений, которым затем можно, опираясь на априорные сведения об образце, поставить в соответствие определенный химический состав. С помощью этого метода нельзя полностью автоматизировать процесс определения химического состава включений, однако в результате его применения можно выделить группы включений, обладающих подобным химическим составом. Автоматизация же может быть осуществлена путем комбинации этого метода с алгоритмами, основанными на «обучении» с применением накопленной статистики о содержании включений в различных образцах.

В докладе [11] описано применение метода нечеткой кластеризации *C*-средних (Fuzzy *C*-means Clustering) и самоорганизующейся карты Кохонена (Self-organizing map) для распределения обнаруженных включений по типам. Упомянуты также другие виды алгоритмов для кла-

стеризации и нейронных сетей. Полная автоматизации процесса определения химического состава включений не была достигнута в результате этой работы из-за недостаточного количества охарактеризованных традиционными методами образцов.

Верификация результатов определения неметаллических включений

В настоящее время не существует стандартных образцов состава НМВ. Это связано со сложностью контроля и определения их содержания в выпускаемых сплавах. Тем не менее работы по созданию таких образцов проводятся [28, 11].

По этой причине для верификации результатов анализа используют образцы, охарактеризованные по содержанию НМВ с помощью традиционных методов. Во многих источниках [4, 10 – 12, 29] сообщается о совпадении результатов определения концентрации нерастворенного алюминия, полученных с использованием искровой спектрометрии и травления кислотой или электролитического осаждения с последующим анализом нерастворенных частиц, а также при исследовании шлифов с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Кроме того, можно рассчитать концентрацию кислорода в образце, определив содержание оксидных включений, поскольку кислород в растворенном виде почти не содержится в сталях. Например, в раскисленных алюминием сталях кислород можно определять по включениям, содержащим алюминий, — Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и др. Для этого необходимо определить химические формулы обнаруженных включений, что можно сделать по корреляции вспышек линий элементов, входящих в состав этих включений. Во многих работах показано, что значения найденных таким образом концентраций кислорода соответствуют полученным с помощью традиционного метода высокотемпературной экстракции [11, 30 – 33].

Что касается других элементов, несмотря на наличие корреляции с результатами традиционных методов, получение абсолютных значений концентрации нерастворенного элемента пока невозможно [11]. В случае Ca и S это объясняется наличием большого количества мелких включений, вспышки от которых сливаются с фоновым сигналом, а Mn и Si, наоборот, в большом количестве содержатся в растворенном виде, из-за чего выделение вспышек из фонового сигнала также затруднено. В результате полученные значения концентрации этих элементов в нерастворенном виде оказываются занижены. Определение

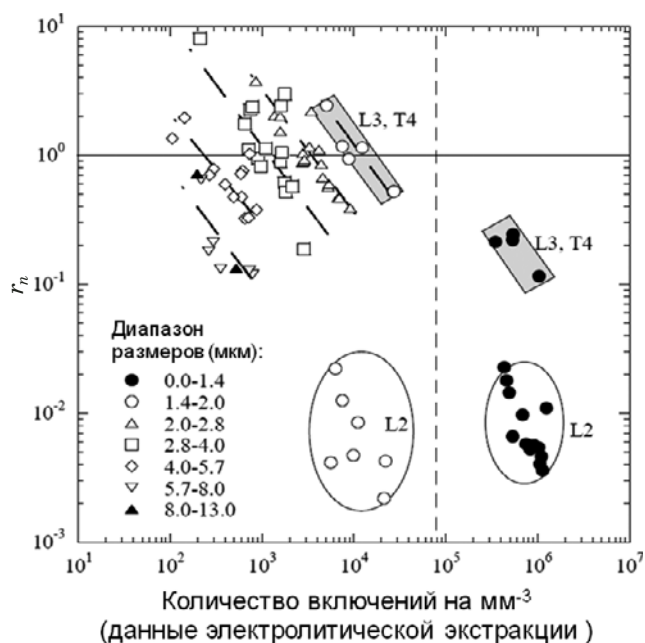


Рис. 6. Результаты определения количества включений на единицу объема, полученные с помощью электролитической экстракции и спектрометрии с искровым возбуждением [10] (r_n — соотношение количеств включений на мм^3 , определенных методом АЭС с регистрацией спектров единичных искр и с помощью электролитической экстракции)

нитридов и карбидов в сталях в настоящее время невозможно [11].

Сравнение результатов определения включений с данными традиционных металлографических методов затруднено еще и тем, что эти методы, в том числе, и наиболее распространенное исследование шлифов с помощью сканирующего электронного микроскопа с микрозондом, предоставляют данные о площади, занимаемой включениями на плоском срезе образца. Спектрометрия с искровым возбуждением дает информацию об объеме включений — ведь каждый искровой разряд испаряет определенный объем вещества с поверхности пробы, и кратер, образованный разрядом, имеет глубину (10 – 20 мкм), сравнимую с его диаметром. В случае искровой спектрометрии включение с высокой вероятностью испаряется целиком, тогда как вероятность того, что плоскость шлифа разрежет глобулярное включение точно по центру, крайне мала. Пересчет количества включений на единицу площади в их количество на единицу объема или доли площади, занимаемой включениями, в объемную долю является нетривиальной задачей. Этому вопросу посвящен ряд отдельных публикаций, например, [34 – 38]. При этом невозможно однозначно восстановить объемные характеристики содержания включений из плоскостных — это можно сделать лишь с определенной степенью достоверности.

Чтобы преодолеть эту сложность, в работе [10] для оценки содержания включений в образцах использовали электролитическое травление с последующим анализом осажденных частиц (включений). Результаты показали, что спектрометрия с искровым возбуждением позволяет при условии набора статистики из 4 – 10 измерений (прожигов) с достаточной точностью определять количество включений в единице объема образца в диапазоне размеров этих включений, определяемом верхним и нижним пределами обнаружения (рис. 6). Из приведенного графика видно, что количество включений размером более 2 мкм (нижний предел обнаружения), определенное с помощью искровой спектрометрии, несмотря на существенный разброс значений единичных измерений, в среднем соответствует количеству включений, найденному с помощью электролитической экстракции.

Использование лазерно-искрового возбуждения спектров эмиссии

Ряд публикаций [28, 39 – 43] посвящен применению для определения включений лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии. Принцип определения включений в этом случае тот же, однако использование лазерной искры обладает своими особенностями. К достоинствам лазерного источника возбуждения относятся возможность картирования поверхности образца, высокая локальность анализа, стабильное положение источника излучения (в отличие от электрических искр, которые перемещаются по поверхности образца в пределах определенного диаметра ~5 – 6 мм). Недостатки по сравнению с электрической искрой следующие: примерно в 10 раз более низкая скорость выполнения анализа; низкая репрезентативность как следствие высокой локальности (один лазерный импульс испаряет 1 – 5 нг вещества пробы, тогда как электрическая искра — 50 – 100 нг); глубина кратера от лазерной искры составляет всего 1 – 2 мкм, поэтому анализ дает информацию о распределении включений на поверхности, а не в объеме образца; из-за малого объема испаряемого вещества и случайного относительно расположения включений выбора точек попадания импульсов (в отличие от электрической искры, которая попадает в границу раздела металлической матрицы и НМВ) вероятность того, что включение испарится целиком за один импульс, очень мала, поэтому определение размеров отдельных включений затруднено. Применение лазерно-искровой спектрометрии для определения НМВ менее распространено, чем более традиционной спектрометрии с возбуждением спектров электрической искрой. Тем не менее благодаря своим преимуществам, в осо-

бенности возможности картирования, этот способ тоже интенсивно развивается в настоящее время.

Таким образом, как можно видеть из проведенного обзора, в настоящее время метод атомно-эмиссионной спектрометрии с регистрацией спектров единичных искр для определения неметаллических включений в металлических сплавах развит настолько, что позволяет достаточно надежно определять доли растворенного и нерастворенного Al, а также получать распределение содержащих его включений по размерам. При этом метод ограничивает эти размеры диапазоном 1 – 20 мкм. Пределы обнаружения включений можно снизить за счет применения внутреннего стандарта, использования твердотельных линейных детекторов и за счет спектрометрии с временным разрешением. Элементы, которые не растворяются в сталях, такие как O, Ca, Mg и S, склонны формировать большое количество мелких включений, которые создают видимость наличия элемента в растворенном виде и мешают определению включений по линиям этих элементов. Определение карбидных и нитридных включений в сталях по линиям C и N также пока невозможно. Расширение номенклатуры определяемых данным методом включений требует дальнейших исследований. Ситуация осложняется отсутствием стандартных образцов состава неметаллических включений. Работы по их созданию проводятся, но пока не увенчались успехом.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Grigorovich K. V. New Possibilities of Modern Methods for Determination of Gas-forming Impurities in Metals / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 1. Part II. P. 23 – 34 [in Russian].
2. Imamura N. PITCON 76, Abstract Proceedings, paper 42, 1976.
3. Slickers K., Gruber J. Spectrometric Determination of Metallic and Non-Metallic Element Amounts in Steel / *Stahl Eisen.* 1984. Vol. 104. N 6. P. 293 – 298.
4. Falk H., Wintjens P. Statistical evaluation of single sparks / *Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy.* 1998. Vol. 53. N 1. P. 49 – 62.
5. Rosefort M. et al. Determination of TiB~ 2 Inclusions in Al-Billets by Single Spark Emission Spectrometry / *Light Metals-Warrendale-Proceedings.* — TMS. 2008. Vol. 2008. P. 709.
6. Böhlen J. M. Ultra-fast analysis of micro inclusions in aluminum and its alloys with Thermo Scientific ARL iSpark Metal Analyzers — Standard Inclusion Analysis. Application Note 41248. https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/OE-AN41248-AluminumSpark-DAT_Al_Standard-0713.pdf (accessed 23.03.18).
7. SPECTRO FOCUS Detection and Analysis of Inclusions Using SPECTROLAB's Single Spark Evaluation Technology. Spectrolab whitepapers. <http://www.spectro.com/products/optical-emission-spectroscopy/spectrolab-metal-analysis> (accessed 23.03.18).
8. Bengston A., Didriksson R., Sedlakova M. Development of MVA techniques for quantitative determination of non-metallic inclusions in steels by OES/ PDA [C] / *Proc. of 7th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries,* 2006. P. 213 – 218.

9. **Pande M. M. et al.** Determination of steel cleanliness in ultra low carbon steel by pulse discrimination analysis-optical emission spectroscopy technique / *ISIJ International*. 2011. Vol. 51. N 11. P. 1778 – 1787.
10. **Janis D.** A Study of Different Methods for Inclusion Characterization towards On-line use during Steelmaking: PhD Thesis. — Royal Institute of Technology, 2015.
11. **Bengtson A. 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.
12. **Whiteside I. R. C. et al.** Fast characterisation of steel cleanliness by advanced mathematical analysis of spark and laser source optical emission data / *EUR*. 2006. N 22079.
13. **Krebs B. et al.** Application of the OES-PDA Measurements to Predict the Macro-Cleanliness of Products Coming from Continuous Casting Machine / *Bearing Steel Technologies: Vol. 11, Advances in Steel Technologies for Rolling Bearings*. — ASTM International, 2017. P. 421 – 438.
14. **Mathy H., Tusset V., Lamberigts M.** An evaluation of sulphide inclusion content assessment methods in vacuum-processed steels / 2nd International Congress on the Science & Technology Steelmaking, University of Wales Swansea, UK, 10 – 11 April 2001. P. 374 – 385.
15. **Peisakhson I. V.** Optics of spectral instruments. 2nd Ed. — Leningrad: Mashinostroenie, 1975. — 312 p. [in Russian].
16. **iSpark Spectrometer Description**. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAAHGABDFAOOMBCM> (accessed March 26, 18).
17. **Spectrolab Spectrometer Description**. <http://www.spectro.com/products/optical-emission-spectroscopy/spectrolab-metal-analysis> (accessed March 26, 2018).
18. **QSG 750-II. Spectrometer Description**. <https://obl.f.de/en/products/spark-spectrometer/qsg-750-ii> (accessed March 26, 2018).
19. **PDA-8000. Spectrometer Description** / Shimadzu company web-site. <https://www.shimadzu.ru/pda-8000> (accessed March 26, 2018).
20. **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.
21. **Analysis of Iron and Steel by Optical Emission ARL 4460 Metals analyzer. Application Note 41220**. <http://www.symtek.com/files/editor/files/OE-An%C3%A1lisis%20de%20Hierro%20en%20ARL%204460.pdf> (accessed 27.03.18).
22. **Thomsen V.** Spectrometers for Elemental Spectrochemical Analysis, Part III: Arc/Spark Optical Emission Spectrometers / *Spectroscopy*. 2010. <http://www.spectroscopyonline.com/spectrometers-elemental-spectrochemical-analysis-part-iii-arcs-spark-optical-emission-spectrometers> (accessed 27.03.18).
23. **Böhlen J. M., Yellepeddi R.** Application of Optical Emission Spectrometry for Combined Quantitative Analysis and Ultra-fast Analysis of Non-Metallic Inclusions in Metallurgy / *Lit'e Metallurg.* 2012. N 1. P. 115 – 120 [in Russian].
24. **Bohlen J. M., Vogeli M.** Latest developments in inclusions and steel cleanliness analysis by OES / *Proc. of 7th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries*, 2006. P. 219 – 223.
25. **Bock D. N., Labusov V. A., Zarubin I. A.** Determination of Non-Metallic Inclusions in Metal Alloys by Spark Optical Emission Spectrometry / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 92 – 97 [in Russian].
26. **Bock D. N., Labusov V. A.** Means to Lower Non-metallic Inclusions Detection Limit during their Determination in Metal Alloys by Spark Optical Emission Spectrometry / *Analit. Kontrol'*. 2016. Vol. 20. N 4. P. 286 – 293 [in Russian].
27. **Ruuska J., Ollila S., Leiviskä K.** The Possibility to Use Optical Emission Spectrometry for Identifying the Amount of Inclusions in Steels / *Materials Science Forum*. — Trans Tech Publications, 2013. Vol. 762. P. 649 – 655.
28. **Boué-Bigne F. et al.** EUR 24190 — Development of inclusion reference materials and simultaneous determination of metals and non-metallic inclusions by rapid LIBS analysis in steel samples. — Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2010. — 121 p.
29. **Tusset V. et al.** Cleaness assessment of high quality steels produced by RH treatment / *Ironmaking & Steelmaking*. 2003. Vol. 30. N 2. P. 142 – 145.
30. **Reinholdsson F. et al.** A Metallurgical Tool for Rapid Determination of Micro Inclusion Characteristics in Bearing Steel Production / *ISIJ International*. 1997. Vol. 37. N 6. P. 637 – 639.
31. **Meilland R.** Routine optical emission spectrometry methods for rapid assessment of steel cleanliness / *Research short report*, 2006.
32. **Li K., Halász E., Böhlen J. M.** Ultra fast quantitative analysis of non metallic inclusions in steel / *Millenium Steel*. 2011. P. 179 – 182.
33. **Ebri G. et al.** Different steel grades cleanliness evaluation by PDA-OES technique / 21st IAS Steel Conference, Rosario, Santa Fe, Argentina. 2016. P. 371 – 380.
34. **DeHoff R. T., Rhines F. N.** Determination of number of particles per unit volume from measurements made on random plane sections: the general cylinder and the ellipsoid / *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1961. Vol. 221. N 5. P. 975 – 982.
35. **Underwood E. E.** / *Quantitative Microscopy* // R. T. DeHoff and F. N. Rhines (eds.). — New York: McGraw-Hill, 1968. P. 149 – 200.
36. **Karlsson L., Sandström R.** Evaluation of three-dimensional size distributions of inclusions / *Metallography*. 1986. Vol. 19. N 2. P. 143 – 176.
37. **Karasev A., Suito H.** Analysis of size distributions of primary oxide inclusions in Fe-10 mass Pct Ni-M (M = Si, Ti, Al, Zr, and Ce) alloy / *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1999. Vol. 30. N 2. P. 259 – 270.
38. **Takahashi J., Suito H.** Evaluation of the accuracy of the three-dimensional size distribution estimated from the Schwartz – Saltykov method / *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2003. Vol. 34. N 1. P. 171 – 181.
39. **Hemmerlin M. et al.** Application of vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectrometry for steel analysis — comparison with spark-optical emission spectrometry figures of merit / *Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2001. Vol. 56. N 6. P. 661 – 669.
40. **Cabalin L. M., Mateo M. P., Laserna J. J.** Large area mapping of non-metallic inclusions in stainless steel by an automated system based on laser ablation / *Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2004. Vol. 59. N 4. P. 567 – 575.
41. **Kuss H. M., Mittelstaedt H., Mueller G.** Inclusion mapping and estimation of inclusion contents in ferrous materials by fast scanning laser-induced optical emission spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2005. Vol. 20. N 8. P. 730 – 735.
42. **Boué-Bigne F.** Analysis of oxide inclusions in steel by fast laser-induced breakdown spectroscopy scanning: an approach to quantification / *Appl. Spectrosc.* 2007. Vol. 61. N 3. P. 333 – 337.
43. **Bengtson A.** Laser Induced Breakdown Spectroscopy compared with conventional plasma optical emission techniques for the analysis of metals-A review of applications and analytical performance / *Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2017. Vol. 134. P. 123 – 132.