

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА МЕТОДОМ ФРАКЦИОННОГО ГАЗОВОГО АНАЛИЗА НА ПРИБОРАХ ФИРМЫ LECO

К.В.Григорович*, Т.А.Мельничук**, А.С.Трушникова*, С.Б.Шубина**

*ИМЕТ РАН им. А.А.Байкова
117334, Москва, Ленинский пр., 49
**ГНЦ РФ ОАО "УИМ"
620219, Екатеринбург, Гагарина, 14

Методом фракционного газового анализа (ФГА) на приборе ТС 436 фирмы LECO исследованы государственные стандартные образцы (ГСО) с аттестованным общим содержанием кислорода. Кислородсодержащие фазы идентифицированы с помощью специальных программ обработки кривых экстракции кислорода, а также методами химического и металлографического анализа включений в стали.

Оценены метрологические характеристики ФГА, показана возможность создания стандартных образцов фазового оксидного состава.

Григорович Константин Всеволодович – руководитель центра исследований материалов ИМЕТ Российской академии наук им. А.А.Байкова, кандидат технических наук.

Область научных интересов: физико-химические исследования металлургических процессов; термодинамика металлических расплавов; фракционный газовый анализ.

Автор 50 печатных работ.

Мельничук Татьяна Анатольевна – инженер Государственного научного центра Российской Федерации ОАО "Уральский институт металлов".

Область научных интересов: определение газов в металлах, разработка стандартных образцов.

Автор 4 печатных работ.

Трушникова Анна Сергеевна – ведущий инженер центра исследований материалов ИМЕТ Российской академии наук им. А.А.Байкова

Область научных интересов: исследование неметаллических включений в металлах.

Автор 4 печатных работ.

Шубина Софья Борисовна – ведущий научный сотрудник Государственного научного центра Российской Федерации ОАО "Уральский институт металлов", кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: спектральный анализ, определение газов в металлах, метрологические проблемы аналитического контроля, разработка стандартных образцов.

Автор 160 печатных работ.

Качественная и количественная информация о типе кислородсодержащих фаз необходима при поиске методов повышения качества металлов, в частности, сталей.

Современные приборы с помощью специальных программ анализа и обработки экспериментальных интегральных кинетических кривых

процесса экстракции газов из металла позволяют, в принципе, выполнять фракционный газовый анализ (ФГА). Специальные программы разделения оксидов (OxSeP) и идентификации оксидов (OXID) разработаны ИМЕТ РАН и фирмой LECO и используются на приборах этой фирмы [1] для ФГА. Как и всякий процесс измерения (ана-

лиза), ФГА подлежит метрологической оценке и контролю точности получаемых результатов. Наиболее простым средством измерений для контроля точности анализа являются стандартные образцы. В связи со сказанным возникает потребность в создании стандартных образцов (СО) с аттестованным составом кислородсодержащих фаз.

В качестве материала для подобных СО целесообразно использовать государственные стандартные образцы (ГСО) с аттестованным общим содержанием кислорода, что позволит существенно сократить необходимый объем работ по созданию СО ФГА за счет надежно установлен-

ного общего содержания кислорода и гарантированной (в определенных пределах) однородности металла.

Методом ФГА на приборе ТС-436 фирмы LECO исследованы ГСО с аттестованным общим содержанием кислорода типов СГ-1 (ст. 45), СГ-4 (ст. ШХ-15), СГ-8 (ст. 03ВИ). Наибольший интерес для поисковых исследований материала первых СО фазового состава представляют ГСО СГ-1 и ГСО СГ-4: металл раскислен алюминием, этот вид оксидных включений существенно влияет на качество металла, общий химический состав материала (табл. 1) сравнительно прост.

Таблица 1

Химический состав исследуемых ГСО, масс.%

Тип ГСО	C	Mn	Si	Ni	Cr	Cu	Al	S	P
СГ-1	0,47	0,59	0,20	0,26	0,20	0,18	0,027	0,024	0,017
СГ-4	0,98	0,24	0,38	0,26	1,18	0,18	0,029	0,024	0,017

Получены диаграммы экстракции кислорода для ГСО СГ-1 и СГ-4 и идентифицированы экстремумы кривых в соответствии с химическим составом материала ГСО и результатами других методов исследований.

Были проведены исследования неметаллических включений в материале ГСО СГ-1 и СГ-4 хи-

мическим методом [2,3], с помощью оптического микроскопа и локальный анализ включений на микрорентгеноспектральном анализаторе Camebax.

Химический анализ включений (табл. 2) показал, что основное количество кислорода в ГСО присутствует в форме оксида алюминия.

Таблица 2

Результаты химического анализа (с электрохимическим выделением) оксидных включений

а) в расчёте на оксиды

Тип ГСО	Характеристика результата	Общее количество включений	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO+CaO	MnO	Прочие (Cr ₂ O ₃ , TiO ₂)
СГ-1	мас. %	0,0127	0,0012	0,0088	0,0026	0,000017	0,00013	—
	отн. %	100	9,4	69,2	20,4	0,1	1,0	—
СГ-4	мас. %	0,0103	0,0008	0,0068	0,0003	0,0015	—	0,0009
	отн. %	100	7,7	66,0	2,9	14,5	—	8,7

б) в расчёте на кислород

Тип ГСО	Характеристика результата	Общее количество связанного кислорода	Кислород из оксидов					
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO+CaO	MnO	Прочие
СГ-1	мас. %	0,0054	0,0006	0,0042	0,0006	<0,0001	<0,0001	—
	отн. %	100	11,1	77,7	11,1	<1,5	<1,5	—
СГ-4	мас. %	0,004	0,0003	0,0032	0,00007	0,005	—	0,003
	отн. %	100	6,8	72,3	1,6	11,4	—	6,8

Данные микрорентгеноспектрального анализа и исследования на оптическом микроскопе РМЕ-3 показали, что в образцах стали кислород распределён между включениями, как минимум, трёх видов. Преобладали тёмно-серые частицы неправильной формы, размером 1-15 мкм, расположенные в виде скоплений и строчек вдоль направления деформации. Результаты исследований, в том числе и микрорентгеноспектральным методом, указали на то, что частицы данного вида были включениями оксида алюминия (корунда). В меньшем количестве наблюдали мелкие, размером 3-5 мкм, включения кварцевого стекла глобулярной формы, дающие в поляризованном свете характерный тёмный крест. Изредка на шлифах встречались тёмные крупные (20-25 мкм) частицы алюмосиликатных стёкол.

Исследования включений оксида алюминия проводили на анализаторе изображения IA-3001

LECO. Подсчётом по 1750 полям зрения при увеличении $\times 200$ с разрешающей способностью порядка 0,5 мкм определена объёмная доля включений Al_2O_3 : 0,0031 – 0,0037 %. В пересчёте на содержание кислорода это составит 10-11 ppm. Достоверным можно считать пересчёт кислорода по включениям, площадь которых не превышает ≈ 10 мкм², т. к. такой размер является характерным для включений корунда в стали.

На газоанализаторе TC-436 фирмы LECO проводился фракционный газовый анализ ГСО при скорости нагрева порядка 2-3 К/с в интервале температур 1100-2200 К.

Результаты идентификации экстремумов (максимумов - "пики") процесса экстракции кислорода с учётом термодинамических характеристик оксидов и исследований другими методами приведены в табл.3.

Таблица 3

Оценка фазового состава кислородсодержащих включений методом ФГА

Тип ГСО	Характеристика результата	Связанный кислород	Кислород из оксидов					
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	алюмосиликаты	FeO + MnO	MgO + CaO	Прочие
СГ-1	мас. %	0,0018	0,0003	0,0011	0,0002	0,0002	0,00008	—
	отн. %	100	16,7	61	11,6	10,5	4,4	—
СГ-4	мас. %	0,0024	0,0002	0,0011	0,00018	0,00018	0,00046	0,00022
	отн. %	100	8,3	46	7,4	7,4	18,9	9,0

Содержание кислорода, адсорбированного поверхностью, а также в твёрдом растворе в табл.3 не приводится.

Согласно ФГА, большая часть кислорода в металле находится в форме включений оксида алюминия и сложных алюмосиликатных фаз, количественно суммарная доля этих включений удовлетворительно согласуется с данными химического анализа.

По результатам ФГА оценили общее содержание включений оксида алюминия в металле, равное $\approx 0,003$ %, что ниже данных, полученных при химическом анализе, но хорошо согласуется с результатами описанных выше металлургических исследований. Необходимо отметить, что результаты расчёта содержания кислорода по данным химического анализа существенно превышают аттестованные значения для ГСО СГ-1 и СГ-4 [4], что свидетельствует о существенных погрешностях химического определения неметаллических оксидных включений [3].

Результаты определения методом ФГА обще-

го, поверхностного, связанного кислорода и кислорода, входящего в состав включений оксида алюминия, температуры начала и максимума экстракции кислорода из оксида алюминия, а также соответствующие погрешности (среднее квадратичное относительное отклонение) приведены в табл.4.

Приведённые данные свидетельствуют о том, что случайная погрешность определения связанного кислорода вообще и кислорода из оксидов алюминия (а следовательно, и оксида алюминия), как правило, значительно ниже, чем погрешность определения общего кислорода.

Существенный вклад в общую погрешность анализа вносит, как показывает ФГА, "поверхностный" кислород: соответствующая погрешность за счёт специальной подготовки пробы (способ "б") может быть снижена (табл.4).

Однако полученные оценки содержания поверхностного кислорода для способа "а", общепринятого в газовом анализе сталей, не могут быть отделены при обычном анализе от аттестованно-

Результаты определения кислорода методом ФГА в стандартных образцах

Тип ГСО	$C_{\text{общ.}}$ %·10 ⁴	$S_{r \text{ общ.}}$ % отн.	$C_{\text{связ.}}$ %·10 ⁴	$S_{r \text{ связ.}}$ % отн.	$C_{\text{пов.}}$ %·10 ⁴	$S_{r \text{ пов.}}$ % отн.	$C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ %·10 ⁴	$S_r(\text{Al}_2\text{O}_3)$ % отн.	T_b , К	$S_r(T_b)$ % отн.	T_{max} , К	$S_r(T_{\text{max}})$ % отн.
СГ-1(а)	25,8	8,7	18,2	7,7	5,2	33	11,0	5,2	1870	0,6	1996	0,6
(б)	20,7	4,5	17,2	6,4	2,2	22	11,6	0,4	—	—	—	—
СГ-4(а)	25,4	7,9	24,3	7,5	0,6	50	10,5	7,5	1893	0,9	2031	0,5
(б)	23,5	3,0	21,7	1,8	1,0	40	13,1	5,3	—	—	—	—
СГ-8(а)	11,5	36	6,1	8,6	4,7	63	3,3	10,9	1778	1,8	1999	1,3

Примечания:

а – подготовка пробы по ГОСТ 17745;

б – прогрев пробы в анализаторе ТС-436, охлаждение в печи в потоке инертного газа;

$C_{\text{общ.}}$, $C_{\text{связ.}}$, $C_{\text{пов.}}$, $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ – содержание кислорода, соответственно: общее, связанное, поверхностное, входящее в состав оксида алюминия;

T_b – температура начала экстракции;

T_{max} – температура максимума экстракции кислорода из оксида алюминия;

$S_{r \text{ общ.}}$, $S_{r \text{ связ.}}$, $S_{r \text{ пов.}}$, $S_r(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $S_r(T_b)$, $S_r(T_{\text{max}})$ – относительное среднее квадратичное отклонение для каждой измеренной величины.

го значения ГСО. Это следует иметь в виду, применяя метод ФГА как для ГСО, так и для анализируемых проб.

Погрешность установления температур начала и максимума экстракции кислорода из оксида алюминия весьма мала (табл. 4), то же наблюдается и для других оксидных фаз.

Проведённые исследования и полученные метрологические оценки позволяют сделать заключение о возможности аттестации СО фазового состава на базе действующих ГСО, а также и специально приготовленных, что облегчит внедрение ФГА и увеличит информативность газового анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Proceeding of the 6 SETAS Conference/ K.V.Grigorovitch, A.M.Katsnelson, A.S.Krylov and A.V.Vvedenskii. Luxembourg, 1995. P.527.
2. Клячко Ю.А., Атласов А.Г., Шапиро М.М. Анализ газов, неметаллических включений и карбидов в стали. М.: Metallurgizdat, 1953. 595 с.
3. Ларина О.Д., Тимошенко Н.Н. Количественный анализ оксидных и нитридных включений в сталях и сплавах. М.: Metallurgiya, 1978. 255 с.
4. Шубина С.Б., Трофимова М.Е. Стандартные образцы для метрологического обеспечения определенных газов в металлах. // Аналитика и контроль. 1997. № 2. С. 45.

* * * * *