

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ АТОМНЫХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ ПРИ КОНТРОЛЕ СОСТАВА ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ НА ОАО "МЕЧЕЛ"

И.М.Прекина, Н.В.Ефремова
ОАО «МЕЧЕЛ»
454047, Челябинск, 2-я Павелецкая, 14

Поступила в редакцию 2 сентября 2000 г.

Проведена метрологическая оценка аналитических возможностей спектрометров ARL 3460, FSQ, DV-5, DV-6 при анализе состава высоколегированных сталей.

Прекина Ирина Михайловна - заместитель начальника Центральной аналитической лаборатории (ЦАЛ) по физико-химическим методам анализа Челябинского металлургического комбината (ОАО "МЕЧЕЛ").

Область научных интересов: аналитический контроль технологических процессов в черной металлургии.

Автор 10 печатных работ.

Ефремова Наталья Викторовна - ведущий инженер рентгеноспектрального анализа ЦАЛ ОАО "МЕЧЕЛ".

Область научных интересов: аналитический контроль технологических процессов в черной металлургии.

Автор 1 печатной работы.

Многолетний опыт применения атомных эмиссионных спектрометров при анализе низко- и среднелегированных сталей показал, что эти приборы незаменимы в области металлургии. Они удовлетворяют жестким требованиям современного производства по экспрессности и точности анализа. Однако применение указанных спектрометров при анализе высоколегированных сталей до недавнего времени было ограничено. Определение высоких концентраций элементов (свыше 10 %) было малодоступно для оптических спектрометров. Анализ этих сталей проводился, как правило, рентгеноспектральным методом. Современные технологии в выплавке высоколегированных сталей требуют свести время анализа по ходу плавки, включая и

пробоподготовку, до двух-трех минут, что рентгеновские спектрометры обеспечить не могут. Другим недостатком рентгеноспектральных приборов является их высокая стоимость по сравнению с оптическими эмиссионными спектрометрами. В последнее время современные оптические эмиссионные спектрометры успешно вытесняют рентгеновские спектрометры при анализе высоколегированных сталей и сплавов, особенно выполняемых по ходу плавки.

На Челябинском металлургическом комбинате с 1992 г. успешно применяются атомные эмиссионные спектрометры при анализе высоколегированных сталей как по ходу плавки, так и при маркировке металла. Используются спектрометры фирмы ARL (ARL 3460), а с 1996 г. - фирмы

BAIRD (FSQ, DV-5, DV-6), которые установлены в зданиях аналитических лабораторий и на рабочих площадках в электросталеплавильных (ЭСЦ-6, ЭСПЦ-3) цехах. В этих цехах выплавляются низко-, средне- и высоколегированные стали.

К настоящему времени разработаны и внедрены в производство методики спектрального анализа низко-, среднелегированных сталей, а также высоколегированных сталей марок X18H10T, X23H18, 20X13, X18T1, 08X21H6M2T, 5X20H4AГ9, 12X17Г9H4, 30X25H16Г7, 03X19H18Г9AM4, P6M5 и др. При подготовке аналитических программ на каждую группу марок сталей с использованием имеющегося программного обеспечения приборов для каждого определяемого элемента построены кривые обжига, по которым выбраны оптимальные времена обжига и экспозиции.

Проведена метрологическая оценка разработанных методик. Показатели сходимости, воспроизводимости и правильности соответствовали установленным требованиям [1]. По таким

характеристикам, как сходимость и долговременная воспроизводимость, выполнено сравнение аналитических возможностей спектрометров ARL 3460, FSQ, DV-5, DV-6.

Для оценки сходимости использовали два стандартных образца предприятия (СОП) низколегированных сталей, два СОП высоколегированных сталей и пробу государственного стандартного образца (ГСО) ЛГЗ3а (табл. 1). На каждом приборе были проанализированы указанные образцы. Проведено по три параллельных измерения. По результатам измерений рассчитаны относительные стандартные отклонения сходимости измерений $S_{сх}$ и проведено сравнение их значений с требованиями ГОСТ 18895 "Метод фотоэлектрического спектрального анализа" и ГОСТ 28033 "Сталь. Метод рентгенофлуоресцентного анализа", а также аттестата ОАО "МЕЧЕЛ" 282-93(С) "Аттестат на методику выполнения измерения массовой доли марганца, кремния, хрома, никеля, меди, алюминия, титана, молибдена, ванадия, ниобия, вольфрама в сталях углеродистых и легированных".

Таблица 1

Содержание элементов в изучаемых стандартных образцах, мас. %

Образец	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Cu	Al	S	P	W
СОП АС-4	0,428	2,32	2,51	1,36	1,30	0,39	0,119	0,344	1,44	0,005	-	0,014	-
СОП 413	0,157	0,29	0,75	1,38	0,81	0,020	0,010	-	0,120	-	0,014	0,023	-
ГСО ЛГЗ3а	0,133	0,236	1,37	16,69	10,30	0,016	0,113	0,095	0,106	0,078	-	0,019	0,179
СОП 883	0,035	0,62	0,293	17,83	9,71	0,095	0,36	0,018	0,133	-	0,012	0,042	0,040
СОП 118-5	-	0,45	1,54	17,65	8,79	-	0,63	0,029	0,13	-	-	0,009	-

Согласно [1] были рассчитаны нормированные значения среднего квадратичного отклонения (СКО) сходимости результатов измерений $y_{сх}$, из которых определили допускаемые значения $S_{сх}$:

$$\sigma_{сх} = d_{сх} / 2.3.$$

$$S_{сх} = (\sigma_{сх} / C_{ср}) \cdot 100 \%,$$

Здесь $d_{сх}$ – норматив оперативного контроля сходимости, взятый из вышеуказанных ГОСТов и аттестата; $C_{ср}$ – среднее значение определяемой концентрации.

Для оценки долговременной воспроизводимости были отобраны также по две пробы СОП низколегированных и высоколегированных сталей. Эти пробы анализировали 2-3 раза в неделю на каждом приборе в период с 5 марта по 27 апреля 1999 г. По результатам данных измерений были рассчитаны относительные стандартные отклонения воспроизводимости измерений $S_{рв}$ и

сравнены их значения с требованиями перечисленных ГОСТов и аттестата.

Расчет допускаемых значений $S_{сх}$ проводили аналогично расчету $S_{сх}$, взяв из ГОСТов значения норматива оперативного контроля воспроизводимости $d_{рв}$ для соответствующих диапазонов концентраций:

$$\sigma_{рв} = d_{рв} / 2.77 \quad \text{и}$$

$$S_{рв} = (\sigma_{рв} / C_{ср}) \cdot 100 \%,$$

Приведенные в табл. 2 - 10 данные показывают, что по сходимости и долговременной воспроизводимости все приборы, в основном, удовлетворяют требованиям ГОСТов и аттестата. Только в СОП 883 по ванадию на приборах FSQ и DV-5 значения $S_{сх}$ превышали допускаемые, а на приборе FSQ также имели неудовлетворительное значение $S_{рв}$ по ванадию. В этом же СОП на спектрометре ARL 3460 значение $S_{сх}$ по титану превышало допускаемое значение.

Таблица 2

Оценка сходимости результатов анализа проб $S_{r,ca}$ (%) в образце низколегированной стали СОП АС-4

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Cu	Al	S	P
FSQ	2,2	0,6	0,3	0,3	0,4	0,3	1,8	0,5	1,1	1,0	-	3,1
DV-5	1,4	0,5	0,5	0,4	0,2	0,8	2,5	0,8	0,4	2,2	-	1,3
DV-6	1,4	0,7	0,7	0,7	0,4	1,1	3,3	1,0	0,5	2,0	-	2,2
ARL 3460	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	-	1,9	-	0,1	0,9	-	1,1
ГОСТ 18895	2,5	1,7	1,2	2,0	2,0	3,7	8,7	3,7	2,0	17,4	-	8,7
ГОСТ 28033	-	1,2	0,9	1,2	1,4	3,7	7,2	3,7	2,0	-	-	11,6

Таблица 3

Оценка сходимости результатов анализа проб $S_{r,ca}$ (%) в образце низколегированной стали СОП 413

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Cu	Al	S	P
FSQ	1,6	1,4	1,0	0,7	0,4	1,6	4,1	-	2,1	-	0,8	1,8
DV-5	3,1	0,6	0,6	0,6	0,8	1,3	6,6	-	0,8	-	7,4	1,8
DV-6	3,3	1,1	1,0	0,5	0,6	1,1	9,0	-	0,2	-	6,3	3,7
ARL 3460	3,8	0,7	1,1	0,6	1,3	-	6,1	-	1,9	-	7,1	6,3
ГОСТ 18895	3,8	3,7	1,7	2,0	2,9	8,7	20,3	-	4,9	-	8,7	6,2
ГОСТ 28033	-	3,7	1,7	1,2	2,3	-	20,3	-	4,9	-	11,6	6,2

Таблица 4

Оценка сходимости результатов анализа проб $S_{r,ca}$ (%) в образце высоколегированной стали ГСО ЛГЗ3а

	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Ti	V	Cu	Al	P
FSQ	0,5	2,0	0,4	0,2	0,4	0,7	2,6	6,3	3,0	3,0	4,4	0,8
DV-5	0,7	0,7	0,3	0,3	0,4	0,2	5,3	2,5	0,8	0,4	2,0	0,3
DV-6	1,3	2,6	0,3	0,4	0,8	1,2	2,1	3,5	1,4	1,6	5,4	2,8
ARL 3460	0,6	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	2,5	0,5	1,2	1,1	5,8
ГОСТ 18895	3,8	3,7	2,0	-	-	4,9	8,7	8,7	5,8	4,9	9,9	8,7
Атт.282-93(с)	-	-	-	1,2	1,2	-	-	-	-	-	-	-
ГОСТ 28033	-	3,7	1,4	0,5	0,5	4,9	-	7,2	9,9	4,9	-	11,6

Таблица 5

Оценка сходимости результатов анализа проб $S_{r,ca}$ (%) в образце высоколегированной стали СОП 883

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Cu	W	S	P
FSQ	0,5	1,1	0,7	0,0	0,4	0,3	1,6	10,4	2,1	0,8	11,5	0,7
DV-5	2,2	0,1	0,5	0,1	0,5	0,5	1,6	1,2	0,6	1,3	6,7	0,4
DV-6	1,0	0,4	1,4	0,1	0,4	0,5	1,3	1,4	0,4	0,8	0,9	1,2
ARL 3460	7,5	2,3	2,1	0,1	0,4	1,9	10,5	2,5	3,2	0,3	6,0	13,6
ГОСТ 18895	8,7	2,9	2,5	-	0,8	5,8	5,0	8,7	4,9	8,7	8,7	6,2
Атт.282-93(с)	-	-	-	1,2	0,8	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 6

Оценка сходимости результатов анализа проб $S_{r,ca}$ (%) в образце высоколегированной стали СОП 118-5.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Cu	W	S	P
FSQ	-	0,9	0,1	0,2	0,6	-	1,2	2,7	1,7	-	-	1,9
DV-5	-	0,5	0,1	0,3	0,2	-	0,5	0,7	0,2	-	-	1,7
DV-6	-	1,1	0,3	0,4	0,8	-	0,9	1,0	0,7	-	-	1,7
ARL 3460	-	1,0	0,4	0,1	0,5	-	0,7	1,3	0,3	-	-	5,5
ГОСТ 18895	-	3,7	2,0	-	0,8	-	4,1	8,7	4,9	-	-	11,6
Атт.282-93(с)	-	-	-	1,2	0,8	-	-	-	-	-	-	-
ГОСТ 28033	-	3,7	1,4	0,5	0,6	-	2,3	9,9	4,9	-	-	17,4

Таблица 7

Оценка воспроизводимости результатов анализа проб $S_{i,j}$ (%) в образце низколегированной стали СОП АС-4

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Cu	Al	S	P
FSQ	2,6	1,0	0,9	0,5	1,9	2,7	3,4	0,9	1,8	11,4	-	2,9
DV-5	2,1	0,8	0,4	0,6	0,6	0,5	2,7	0,7	0,9	7,0	-	3,7
DV-6	1,6	1,6	0,7	0,9	0,6	1,3	2,0	2,7	1,3	4,8	-	2,8
ARL 3460	0,9	1,6	0,8	0,6	0,6	1,2	4,6	1,2	1,3	4,6	-	6,8
ГОСТ 18895	3,1	2,1	1,6	2,4	2,4	4,1	9,6	4,1	2,4	19,0	-	9,6
ГОСТ 28033	-	1,7	1,0	1,5	2,4	5,2	9,6	5,2	2,4	-	-	12,0

Таблица 8

Оценка воспроизводимости результатов анализа проб $S_{i,j}$ (%) в образце низколегированной стали СОП 413

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Cu	Al	S	P
FSQ	2,9	1,6	1,6	0,7	0,8	3,9	3,0	-	2,1	-	4,2	1,8
DV-5	3,7	2,1	1,1	1,0	0,7	10,9	-	-	1,2	-	4,0	2,6
DV-6	4,2	1,8	0,8	0,8	0,6	3,7	4,5	-	1,2	-	4,9	2,6
ARL 3460	2,0	1,5	1,1	0,8	0,8	3,3	10,1	-	1,3	-	6,9	3,4
ГОСТ 18895	4,8	4,1	2,4	2,4	3,4	12,0	24,1	-	6,0	-	9,6	7,2
ГОСТ 28033	-	4,1	2,4	1,5	3,9	-	24,1	-	7,2	-	12,0	8,3

Таблица 9

Оценка воспроизводимости результатов анализа проб $S_{i,j}$ (%) в образце высоколегированной стали СОП 883

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Cu	W	S	P
FSQ	10,0	1,9	0,9	0,4	0,9	1,9	2,1	18,4	2,9	1,3	9,3	2,2
DV-5	10,2	1,5	1,4	0,6	0,8	1,0	2,7	18,8	1,4	5,2	7,0	2,1
DV-6	9,6	2,3	1,5	0,9	1,2	1,8	2,2	7,5	1,1	2,5	9,7	3,2
ARL 3460	6,1	1,3	1,1	0,3	0,6	1,6	4,4	4,5	2,6	3,0	9,6	3,0
ГОСТ 18895	10,3	3,4	3,1	-	1,0	9,5	6,2	12,0	6,0	10,0	9,6	7,2
Атт.282-93(с)	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-
ГОСТ 28033	-	2,9	2,6	1,1	1,2	12,0	5,2	24,1	7,2	-	12,0	8,3

Таблица 10

Оценка воспроизводимости результатов анализа проб $S_{i,j}$ (%) в образце высоколегированной стали СОП 118-5

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Cu	W	S	P
FSQ	-	2,9	0,9	0,5	0,9	-	2,9	10,1	3,6	-	-	6,0
DV-5	-	1,7	1,0	0,7	0,9	-	1,9	8,6	1,6	-	-	4,2
DV-6	-	2,5	0,8	0,7	0,8	-	1,6	3,8	1,3	-	-	4,9
ARL 3460	-	1,4	0,4	0,3	0,6	-	2,3	3,1	2,1	-	-	9,1
ГОСТ 18895	-	4,1	2,4	-	1,0	-	4,8	10,3	6,0	-	-	14,4
Атт.282-93(с)	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-
ГОСТ 28033	-	4,1	1,7	1,1	1,2	-	3,9	13,4	7,2	-	-	19,3

Опыт показал, что атомные эмиссионные спектрометры успешно заменяют рентгеноспек-

тральную аппаратуру при анализе высоколегированных сталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аттестация нестандартизованных методик количественного химического анализа: Методические указания.

МУ МО 14-1-3-90. Свердловск: ИСО ЦНИИЧМ, 1990.

* * * * *