

## ОБ ОПЫТЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ АНАЛИЗАТОРОВ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА TN-114 И TN-314 ФИРМЫ LECO НА ОАО «ЗСМК»

*В.Н.Самопляс, Н.Н.Гаврилюков, В.В.Мандрыгин  
ОАО «ЗСМК»  
654043, Новокузнецк Кемеровской области  
rslczl@zsmk.ru*

Поступила в редакцию 15 января 2002 г.

Описан многолетний опыт эксплуатации анализаторов содержания азота TN-114, TN-314 фирмы LECO. Рассмотрен ряд проблем, возникающих при использовании этих приборов для анализа материалов металлургического производства и пути их решения.

**Самопляс Виктория Николаевна** – инженер-методист по анализу газов центральной заводской лаборатории ОАО «ЗСМК»

**Гаврилюков Николай Николаевич** – ведущий инженер ЦЗЛ ОАО «ЗСМК», аспирант СибГИУ.

Область научных интересов: спектральный и рентгеноспектральный анализ, анализ газов.

Автор 4 статей.

**Мандрыгин Владимир Васильевич** – начальник рентгеноспектральной лаборатории ЦЗЛ ОАО «ЗСМК»

Область научных интересов: рентгеноспектральный и спектральный анализ, аналитическое оборудование для анализа материалов металлургического производства.

Автор 12 статей.

Анализаторы содержания азота TN-114 эксплуатируются в ЦЗЛ Западно-Сибирского металлургического комбината с 1987 г. В 1992 г. введен в эксплуатацию анализатор TN-314. Анализаторы работают в экспресс-лабораториях кислородно-конвертерных цехов № 1 и № 2. В основном с их помощью выполняется определение содержания азота в конвертерной стали (экспресс-пробы, слитки, маркировочные анализы). С пуском в эксплуатацию машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) анализируются также и литые пробы. Кроме того, периодически выполняются анализы различных материалов металлургического производства, необходимые для решения технологических и исследовательских проблем.

Так, например, проводилось определение массовой доли азота в ферросплавах (ферромарганец, ферросилиций, силикомарганец, феррохром,

ферротитан), чугуна (при аттестации СОП для эмиссионного анализа), колошниковой пыли.

Пробы стали анализируются в виде стружки, получаемой сверлением из проб, отбираемых для эмиссионного анализа, в соответствии с ГОСТ [1, 2]. Анализ выполняется по стандартной методике фирмы LECO.

Для анализа ферросплавов применялись образцы в виде порошка крупностью 0,3-0,5 мм, так как они отличаются более высокой однородностью, чем пробы в виде кусочков.

Величина навески подбиралась экспериментально в зависимости от содержания азота в пробе. В диапазоне от 0,002% до 0,005% - 1 грамм, от 0,01% до 0,05% - 0,5 грамма, от 0,1% до 0,5% - 0,1 грамма. При анализе азотированных ферросплавов (ферромарганца, феррохрома), где массовое содержание азота колеблется от 3% до 7%,

использовалась навеска образца величиной 0,01 грамма. При анализе ферротитана для обеспечения полной экстракции азота использовался оловянно-никелевый плавень. Порошковую пробу массой 0,01 грамма заворачивали в оловянную фольгу, затем полученный конверт помещали в никелевую корзинку.

Анализ других ферросплавов проводился без применения плавня.

Из-за отсутствия стандартных образцов ферросплавов с аттестованным содержанием азота, калибровку прибора осуществляли по ГСО для определения газов в черных металлах методом восстановительного плавления ОАО «Уральский институт металлов».

К сожалению, не удалось использовать возможность разделения нитридов, заложенную в программе TN-314 из-за отсутствия стандартных образцов, необходимых для идентификации пиков.

За прошедший период приборы показали высокую надежность и стабильность при работе в режиме круглосуточной длительной эксплуатации. Однако полностью избежать износа отдельных узлов, конечно нельзя. Здесь наша оценка полностью совпадает с мнением авторов работы [3].

Также, как и в их случае, нам пришлось удалить электромагнитный клапан в контуре внешнего водяного охлаждения, вышедший из строя из-за низкого качества воды. По этой же причине образуются течи в змеевике, по которому пропускается внешняя вода.

Вышли из строя кабели, соединяющие головку принтера с печатной платой. Периодически возникает необходимость чистки трехходового клапана из-за того, что на поверхности желобка, с помощью которого изменяется направление потока гелия в режиме дегазации и анализа, оседают смолистые вещества, выделяющиеся, как мы предполагаем, из тиглей во время их дегазации.

При длительной эксплуатации приборов наблюдается понижение чувствительности детектора из-за загрязнения поверхности нитей. Нежелательное само по себе, оно приводит также к необходимости увеличения расхода гелия между анализами, по сравнению с рекомендуемым фирмой LECO экономичным режимом продувки. Если этого не сделать, то после перерыва в работе детектор не успевает вернуться в рабочее состояние за время дегазации первого тигля, из-за чего результаты анализа первой навески (а иногда и нескольких навесок) оказываются неправильными. Проконтролировать состояние прибора в такой ситуации можно только выполнив анализ

стандартного образца, что ещё более увеличивает расходы на эксплуатацию. Для восстановления чувствительности нитей их периодически промывают в ультразвуковой ванне в спирте или ацетоне. Кроме того, была опробована возможность их замены на аналогичные нити, применяемые в хроматографах отечественного производства. Замена нитей производилась парами, как они поставляются заводом изготовителем. Выяснилось, что такая замена позволяет восстановить работоспособность детектора, однако возможно изменение линейности его характеристики, что выражается в уменьшении диапазона достоверно определяемых концентраций для отдельной калибровки.

Основные проблемы при эксплуатации анализаторов TN-114, TN-314, по нашему мнению, как и в случае с любым импортным оборудованием, связаны с расходными материалами и быстро изнашиваемыми частями. В данном случае это: графитовые тигли, гранулированный оксид меди, сменные подставки и уплотняющие резиновые кольца нижнего электрода печи EF-100. При необходимости анализировать порошковые материалы сюда же надо отнести никелевые корзинки и оловянные капсулы.

Из-за высокой стоимости импортных материалов и запасных частей в ходе эксплуатации постоянно ведется работа, направленная на снижение затрат.

Так, например, оксид меди восстанавливается путем прокалывания в муфельной печи на воздухе, или в потоке кислорода в устройстве сжигания анализатора АН-7529. Как показал опыт, эту процедуру можно проводить не более 2-3 раз, так как свойства оксида меди не восстанавливаются полностью. Кроме того, при прокалывании часть гранул разрушается. Была опробована замена оксида меди, поставляемого фирмой LECO, на гранулированный оксид меди из комплекта анализатора АМ-7560. Так как последний имеет вид круглых гранул диаметром 3-6 мм, его предварительно измельчали, а затем просеивали для отделения фракции 2-3 мм. Такая замена достаточно работоспособна, однако дает более размытый пик регистрируемого сигнала и требует смены оксида меди после выполнения значительно меньшего числа анализов.

Оловянные капсулы удалось заменить оловянной фольгой, которая изготавливается нами самостоятельно из химически чистого гранулированного олова.

Самая большая работа была проведена при выборе отечественного поставщика графитовых

тиглей. Это связано с тем, что технические параметры тиглей во многом определяют качество работы прибора, а имеющиеся отечественные производители поставляют тигли, значительно отличающиеся между собой и от тиглей фирмы LECO.

При оценке качества тиглей рассматривались следующие параметры: форма и геометрические размеры, электрические свойства, аналитические свойства.

### Геометрические размеры

Нельзя недооценивать влияния формы и геометрических размеров на качество работы прибора, как с технической, так и с аналитической точки зрения. Тигли и электродная система печи EF-100, поставляемые фирмой LECO, являются результатом длительных поисков. Доказательством тому служит целый ряд патентов США [4-11], самый ранний из которых, датирован 16 апреля 1912 года [4], по которым можно проследить основные направления поиска.

Патент [9] подробно описывает форму одного из типов тиглей фирмы LECO, используемого для анализа большинства материалов, электрические и механические свойства графита, из которого он изготавливается. Что касается формы, основными признаками этого тигля, защищаемыми патентом [9] являются: цилиндрические стенки, открытый верх для размещения образца, сферически вогнутое дно, фаска на внешней окружности дна под углом 30 градусов, ножка для центрирования тигля на нижнем электроде. В этом же патенте и патенте [10] описана электродная система и взаимодействие ее с тиглем.

Несмотря на это, на отечественном рынке можно встретить тигли для анализаторов семейства TN разных производителей, существенно отличающиеся по форме и параметрам от тиглей фирмы LECO и между собой.

На рис. (А и Б) показаны два типа формы тиглей, имеющиеся на отечественном рынке. Соответствующие размеры тиглей различных производителей приведены в табл. 1.

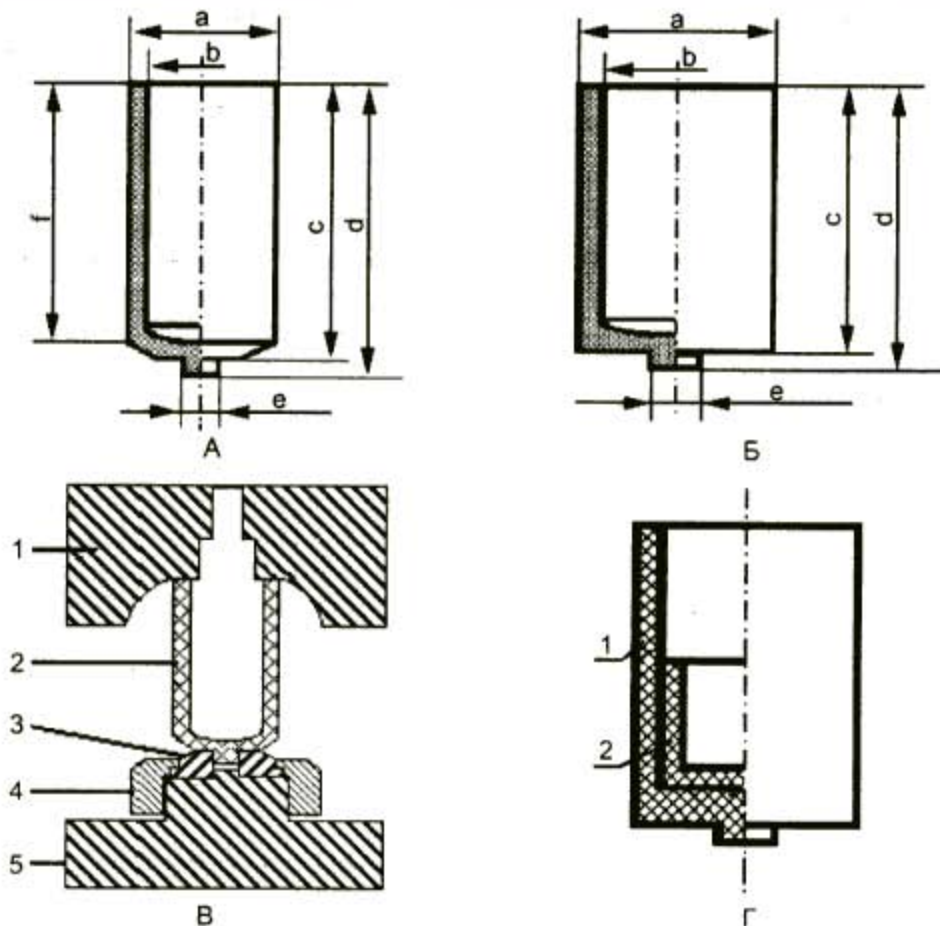
Таблица 1  
Размеры графитовых тиглей отечественных производителей для анализаторов TN-114, TN-314

Изготовитель	Размер, мм						Форма
	a	b	c	d	e	f	
Тигли УССО г.Челябинск по размерам тиглей фирмы LECO	12,8	9,9	22,9	24,3	4,7	21,5	Рис. А
Тигли Челябинского УССО серийного производства 1994 г	15,2	12,2	23,4	24,8	4,3	-	Рис. А
Тигли АО "ГРАФИ" г.Москва, 1994 г	12,8	10	22,9	24,3	4,7	-	Рис. А
Тигли серии К-003, Новочеркасский электродный завод	14,6	11,0	22,8	24,3	4,6	-	Рис. Б
Экспериментальная партия по размерам тиглей фирмы LECO, Новочеркасский электродный завод	12,7	10,0	22,7	24,1	4,8	21,3	Рис. А

Чтобы понять, как и на что влияет форма тигля, следует рассмотреть систему электродов и расположение тигля между ними в печи EF-100. Схематично эта система изображена на рис. В.

Как видно из рисунка, в центре верхнего электрода 1 имеется плоская площадка небольшого диаметра для контакта с тиглем 2, которая сопряжена с внутренними стенками поверхностью, близкой к сферической. Таким образом, внешний диаметр тигля не должен превышать диаметр этой площадки. В противном случае, контакт тигля с поверхностью электрода осуществляется не по всей площади верхнего торца тигля, а лишь

по внешней кромке. При этом значительно возрастает механическая нагрузка на кромку тигля. При частичном разрушении кромки площадь электрического контакта может значительно изменяться от тигля к тиглю, что в свою очередь ведет к нестабильности тока в режиме анализа и, соответственно, снижению воспроизводимости аналитических результатов. Кроме того, из-за плохого электрического контакта при длительном использовании тиглей большого диаметра, на поверхности электрода образуется канавка, еще более ухудшающая качество контакта и приводящая в негодность верхний электрод.



Формы тиглей и их расположение в печи. Пояснения приведены в тексте.

Форма донной части тиглей разных производителей также отличается. Это отличие формы несущественно влияет на электрические параметры тиглей, при условии, что диаметр контактной площадки тигля не меньше диаметра подставки 3 нижнего электрода 5. Однако, более массивная цилиндрическая форма дна (см. рис. (Б)) снижает скорость нагрева тигля, а вместе с ним и пробы. Это дает меньший по амплитуде и более растянутый во времени регистрируемый сигнал. Поскольку на приборах TN-114, TN-314 анализ заканчивается не по истечении определенного временного интервала, а после того как величина регистрируемого сигнала снизится до значения, заданного в процентах относительно максимума, небольшой по максимальному значению и растянутый во времени сигнал может привести к большой погрешности результата анализа.

Влияние внутреннего диаметра тигля на форму регистрируемого сигнала зависит от того, в каком виде представлен анализируемый образец. Торцы тигля контактируют с охлаждаемыми водой электродами (см. рис. (В)), поэтому самой горячей его частью являются стенки. Если анализируемый образец представлен в виде монолита, как, напри-

мер, стандартные образцы фирмы LECO, или крупной стружки, он располагается в тигле таким образом, что частично касается стенок. Образец в виде измельченной стружки или порошка располагается, в основном, на дне тигля. Чем больше внутренний диаметр тигля, меньше размер частиц анализируемого материала и используемая навеска, тем ниже максимальное значение и больше длительность регистрируемого сигнала

Тигли Челябинского УССО имеют форму и размеры (внешний диаметр, плоское дно), близкие к внешней части 1 составного тигля фирмы LECO 775-433, изображенного на рис. (Г).

Однако, у фирмы LECO этот составной тигель состоит из внешней части 1 (775-433 по каталогу LECO), обеспечивающей электрический контакт и нагрев тигля, и внутренней капсулы 2 (775-431/775-892), в которую помещается проба. Внутренний диаметр сменной капсулы, близок к размерам тигля 775-053, что обеспечивает аналогичное течение процесса экстракции азота при использовании этого тигля и тиглей 775-053.

К ножке электрода предъявляются следующие требования: ее высота не должна мешать тиглю встать на поверхность подставки 3, диаметр дол-

жен обеспечивать надежную установку тигля в подставке.

Толщина стенок тигля, плотность и однородность графита должны обеспечивать необходимую механическую прочность, исключающую разрушение при сжатии его между электродами, прогар стенок, и обеспечивать необходимую электропроводность.

### Электрические свойства

При работе с анализаторами TN-114, TN-314 пользователю предоставляется возможность устанавливать ток дегазации и анализа в зависимости от решаемой аналитической задачи. Максимальное значение тока в каждом из режимов – 1100 А, при этом должно выполняться условие, что ток анализа не превышает ток дегазации. Отсюда вытекает следующее требование к тиглям: они должны обеспечивать возможность достижения максимального значения тока в режиме дегазации (т.е. при пустом тигле, так как при наличии в тигле анализируемого образца, особенно металлического, его электропроводность повышается). В противном случае пользователю придется выбирать более низкое значение тока анализа, что ограничивает аналитические возможности прибора.

Кроме того, должна быть обеспечена максимальная стабильность электрических свойств тиглей одной партии. Для этого необходима высокая воспроизводимость геометрических размеров тиглей и постоянство качества графита. Пока тигли отечественных производителей существенно уступают тиглям фирмы LECO по этим показателям из-за отличия в технологии их изготовления.

### Аналитические свойства

Были исследованы параметры 5 типов тиглей. При этом определяли:

1. возможность достижения максимальных значений тока дегазации и тока анализа;
2. качество тиглей с точки зрения аналитики. Для каждого типа тиглей выполнены серии определений содержания азота в стандартных образцах С4а и СОП 134-94. Результаты анализов статистически обработаны согласно МУ МО 14-1-3-90 «Методические указания. Аттестация нестандартизованных методик качественного химического анализа». СКО вычислялось по формуле (1), погрешность по формуле (2):

$$С.К.О = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{cp} - x_i)^2}{(n-1)}} \quad (1)$$

$$\Delta = 2,2 \cdot С.К.О \quad (2)$$

Считая стандартные образцы достаточно однородными, погрешность определения содержания азота рассматривается как оценка качества тиглей.

Ток дегазации и анализа выбирался таким образом, чтобы обеспечить режим, рекомендованный фирмой LECO для анализа содержания азота в стали. В некоторых случаях, при получении неудовлетворительных результатов в рекомендованном режиме, ток дегазации и анализа задавался оптимальным для данного типа тиглей.

Для контроля работы прибора выполнялись серии из пяти анализов с использованием тиглей производства фирмы LECO.

В табл.2 приведены результаты испытаний тиглей в сравнении с тиглями фирмы LECO.

Анализировался стандартный образец С4а (измельченная стружка) с аттестованным содержанием азота 0.0037 % и стандартный образец стали углеродистой СОП 134-94 №1088 (измельченная стружка) с аттестованным содержанием азота 0.0066 %.

Результаты эксперимента и опыт эксплуатации приборов TN-114, TN-314 показывают:

1. Из пяти типов опробованных тиглей максимальные значения тока дегазации и анализа обеспечивают все тигли, кроме тиглей Челябинского УССО по размерам фирмы "LECO".
2. При наружном диаметре тигля более 13 мм он соприкасается с верхним электродом за пределами плоской контактной площадки. При длительном использовании таких тиглей на рабочей поверхности верхнего электрода образуется канавка, ухудшающая электрический контакт тигель - электрод.
3. С точки зрения аналитических результатов наиболее пригодными являются тигли Челябинского УССО и тигли АО "Графи" г. Москва. При анализе содержания азота в диапазоне 0.002-0.01 % с использованием этих тиглей погрешность не превышает значений по ГОСТ 17745-90.
4. Тигли Новочеркасского электродного завода в диапазоне 0.002-0.005 % дают погрешность анализа значительно выше, чем регламентирует ГОСТ 17745-90, поэтому при анализе малых концентраций азота сходимость и воспроизводимость полученных результатов будет заведомо неудовлетворительной.

Как видно из результатов проведенных испытаний, тигли отечественных производителей сильно отличаются не только по размерам, но и по их электрическим и аналитическим параметрам. 1.

Сводная таблица электрических и аналитических характеристик тиглей

Предприятие Изготовитель	Ток при дегазации		Ток при анализе		С4а C <sub>N2</sub> = 0,0037%		СОП 134-94 №1088 C <sub>N2</sub> = 0,0066%	
	Задан	Наблю- даемый	Задан	Наблю- даемый	Пик	Результат	Пик	Результат
Тигли фирмы LECO	1100	1075	800	950	33	0,0035	72	0,0064
Тигли УССО г.Челябинск по размерам тиглей фирмы LECO	1100	917	800	933	25	0,00288 СКО=0,00022	25	0,006226 СКО=0,00015
Тигли Челябинского УССО серийного производства 1994 г.	900	1059	800	971	17	0,002826 СКО=0,00039		
Тигли АО "ГРАФИ" г. Москва, 1994 г.	1075	1016	650	821	19	0,002955 СКО=0,00023		
Тигли серии К-003, Новочеркасский электродный завод.	825	1002	650	854	12	0,002992 СКО = 0,0009	75	0,007900 СКО=0,00054
Экспериментальная партия по размерам тиглей фирмы LECO, Новочеркасский электродный завод	1025	1052	650	854	29	0,003485 СКО=0,00077	67	0,007233 СКО=0,00051

## ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 17745-90. Стали и сплавы. Методы определения газов. М.: Изд-во стандартов, 1990. 11 с.
2. ГОСТ 7565-81 [СТ СЭВ 466-77]. Чугун, сталь и сплавы. Методы отбора проб для определения химического. М.: Изд-во стандартов, 1982. 13 с.
3. Кузнецова Г.И. Об опыте эксплуатации аналитического оборудования фирмы LECO на ОАО «МЕЧЕЛ» // Аналитика и контроль, 2000. Т. 4, №3. С. 279-281.
4. Пат. 1023309 США. Electrical Resistance Furnace / H.Helberger (Германия); Заявлено 11.08.1911; Опубли. 16.04.1912.
5. Пат. 3619839 США. Electrically Heatable Cylindrical Sample Container / T.Kraus, G.Paesold (Лихтенштейн), E.Metzler (Австрия); Balzers Patent- Und Beteiligungs-AG (Лихтенштейн). №8521; Заявлено 4.02.70; Опубли. 16.11.71.
6. Пат. 3636229. Electrically Resistive Crucible / G.J.Sitek, R.N.Revesz (США); Laboratory Equipment Corporation (США).-№83786; Заявлено 26.10.70; Опубли. 18.01.72.
7. Пат. 3751965 США. Resistance Heater Graphite Test Capsule / Kraus (Лихтенштейн); Balzers Patent und Be-  
teiligungs Akiengesellschaft (Лихтенштейн). №159837; Заявлено 6.07.71; Опубли. 14.08.73; Приоритет 15.07.70, №10790/70 (Швейцария).
8. Пат. 3812705 США. Device For Degassing a Sample / Pierre Boilott (Франция); Institut De Recherches De La Siderurgie Francaise (Франция). №278208; Заявлено 7.08.72; Опубли. 28.05.74; Приоритет 12.08.71, №71.29507 (Франция).
9. Пат. 3899627 США. Crucible / G.J.Sitek, C.W.Berk (США); Leco Corporation (США). №484303; Заявлено 28.06.74; Опубли. 12.08.75.
10. Пат.3936587 США. Electrode Construction For Resistance Heating Furnace / G.J.Sitek, R.N.Revesz, C.W.Berk (США); Leco Corporation (США). №484453; Заявлено 28.06.74; Опубли. 3.02.76.
11. Пат. 4056677 США. Electrode System For Resistance Furnace / C.W.Berk, C.V.Vallance (США); Leco Corporation (США). №677930; Заявлено 19.04.76; Опубли. 1.11.77.
12. Влияние геометрии тигля и качества графита на технические и аналитические параметры прибора: Заключение / ЦЗЛ ОАО "ЗСМК", Новокузнецк, 1998.

\* \* \* \* \*

## ON THE EXPERIENCE OF THE OPERATION OF LECO'S TN-114 AND TN-314 NITROGEN CONTENT ANALYZERS.

V.N.Samoplyas, N.N.Gavrityukov, V.V.Mandrygin

The long-term experience of the operation of nitrogen content analyzers TN-114 and TN-314 (the firm "LECO") is described. There are considered the problems, which arise at using of these devices for analysis of metallurgical industry materials, and means of their solution.