

УДК 543.42

ПРИМЕНЕНИЕ ИНДУКЦИОННЫХ ПЛАВИЛЬНЫХ СИСТЕМ *LINN* ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПРОБ К СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

H.Linn
Linn High Therm GmbH
Heinrich-Hertz-Platz, 1-D-92275, Eschenfelden, Germany
info@linn.de

В статье описан принцип подготовки проб к спектральному анализу с помощью индукционных плавильных печей. Приведены примеры подготовки проб сталей и ферросплавов.

Хорст Линн – директор компании Linn High Therm GmbH.

Область научных интересов: разработка и производство аппаратуры для термической обработки различных материалов.

Автор более 20 статей.

Введение

На сегодняшний день в большинстве лабораторий лидирующие позиции занимают спектрметрические методы анализа – атомный эмиссионный и рентгенофлуоресцентный. Это обусловлено высокой экспрессностью, возможностью одновременного определения большого числа элементов, великолепными аналитическими характеристиками и высокой степенью автоматизации, свойственных этим методам анализа. Современное аппаратное обеспечение практически полностью нивелирует влияние человеческого фактора на результаты анализа. Несмотря на это, ошибка в подготовке пробы к анализу может привести к неправильным результатам, что заставляет аналитика уделять большое внимание пробоподготовке.

Анализ больших изделий металлургического производства, ферросплавов, оксидных материалов и т.д. требуют тщательной подготовки пробы. Например, при использовании метода рентгенофлуоресцентного анализа особое внимание должно быть уделено учету матричного и структурного влияния. Для достижения хороших аналитических характеристик обязательным условием является одинаковая структура стан-

дартных образцов и анализируемых объектов. Все эти вопросы позволяет решить использование технологии плавления для подготовки образца к анализу.

Переплавленные образцы позволяют получать правильные и воспроизводимые результаты как при использовании атомного эмиссионного спектрального анализа, так и при рентгенофлуоресцентном анализе. Индукционное плавление имеет ряд преимуществ – это быстрый, точный, простой в использовании, воспроизводимый и недорогой метод подготовки пробы к анализу. Современные плавильные системы Lifumat, производства немецкой компании LINN (внешний вид приведен на рис. 1), оснащены микропроцессорной контролирующей системой, что снижает требования к квалификации операционного персонала и позволяет исключить ошибку в работе с печами.

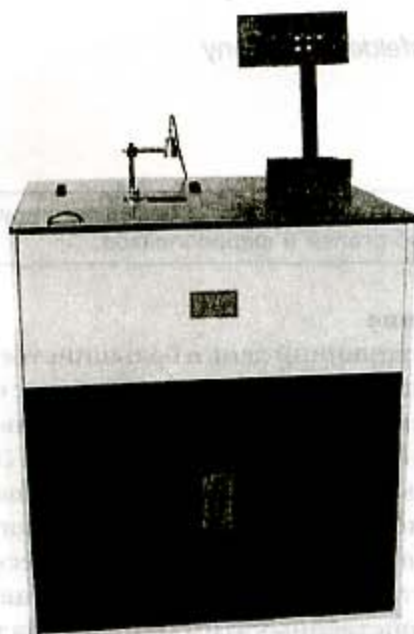


Рис.1. Внешний вид индукционных печей типа Lifumat

Индукционное плавление

Индукционные плавильные системы работают на основе принципа прямой передачи энергии электромагнитным полем исследуемой пробе, помещенной внутри индукционной катушки (рис.2). После включения высокочастотного магнитного поля на поверхности пробы образуются вторичные токи. Созданные вихревые токи нагревают образец до температуры плавления, дальнейший нагрев используется для достижения более высокой температуры при разливке. Вихревые токи создают так называемый «эффект ванны» и обеспечивают хорошее перемешивание расплава.

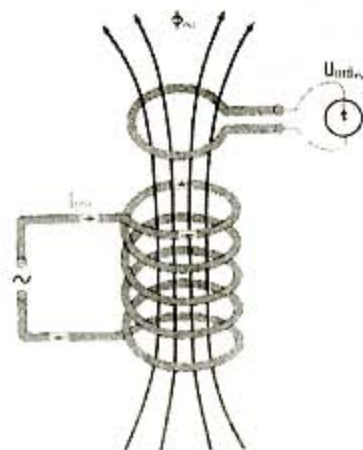


Рис.2. Создание электромагнитного поля

Присутствие кислорода, азота и других составляющих воздуха оказывает негативное влияние на процесс плавления вследствие реакции этих газов при высокой температуре с компонентами пробы. Продувка тигля и пробы защитным газом в большинстве случаев не дает положительного результата. Наибольшее влияние обнаруживается при подготовке образцов с ультранизким содержанием углерода и марганца. Окисление, испарение и другие возможные во время плавления в воздушной атмосфере процессы приводят к снижению воспроизводимости результатов анализа.

Частичное устранение негативного влияния компонентов воздуха достигается при вакуумировании плавильной камеры. Например, для устранения окисления пробы достаточно использование вакуума от 50 до 1 мбар. В свою очередь такая технология имеет свои недостатки – при высоких температурах и значительных удельных поверхностях образцов (стружка, порошок) наблюдается интенсивное испарение компонентов пробы.

Оптимальные параметры достигаются при использовании предварительного вакуумирования плавильной камеры и заполнения ее защитным газом под давлением несколько выше атмосферного.

Конструкция и функции

Каждая индукционная плавильная система включает в свою базовую конструкцию мощный высокочастотный генератор, создающий переменное магнитное поле. Для процесса плавления требуется достижение высоких температур, и наиболее оптимальным выбором является генератор с мощностью от 3 до 6 кВт и частотой от 0,8 до 1,8 МГц.

После окончания процесса плавления жидкая проба застывает в виде диска, который может использоваться для спектрального анализа.

В течение нескольких последних лет хорошо себя зарекомендовала центрифужная разливка расплавленного образца. Использование центрифугирования в процессе плавления и литья заключается в следующем: материал пробы загружают в керамический тигель, который в свою очередь помещают в тигель-держатель и устанавливают в плавильную камеру. В процессе плавки камера продувается аргоном с расходом порядка 0,5 – 5 л/мин. Воздух вытесняется из камеры в течение нескольких секунд, что практически полностью исключает окисление пробы. В современных плавильных системах используется предварительное вакуумирование камеры и последующее заполнение защитным газом с избыточным давлением. Цельный вращающийся вокруг своей оси рычаг (рис.3) представляет собой великолепно сбалансированную систему.



Рис.3. Рычаг для центрифугирования

Изложница вставляется таким образом, чтобы керамический желоб находился между тиглем и изложницей и гарантировал полное и без потерь поступление расплава в изложницу. Рычаг с керамическим тиглем размещается непосредственно над индукционной катушкой. Катушка вручную или с помощью сервомотора поднимается до полного погружения в нее керамического тигля. Процесс плавления начинается непосредственно после включения высокочастотного генератора. Время достижения температуры плавления составляет приблизительно от 30 до 90 секунд в зависимости от вида материала. После окончания процесса плавления катушка опускается вниз в первоначальную позицию. При необходимости можно задавать время выдержки, контролируемое микропроцессором, и достигать стабилизации расплава. После этого процесс разливки начинается автоматически. Скорость вращения составляет примерно 500 об/мин, благодаря эффекту центрифугирования расплав прес-

суется в изложницу. Возможность регулирования скорости вращения позволяет подобрать оптимальные условия для разливки любого материала, которые определяются его удельным весом. После окончания центрифугирования проба очень быстро застывает, образуя гомогенную – «белую» структуру. Весь процесс подготовки образца к анализу составляет максимум 2 минуты.

Материалы

С помощью индукционного плавления можно готовить к спектральному анализу стружку, кусочки, проволоку, различные порошки, обломки металлов, таких как сталь, алюминий, цинк, бронза, медь, никель, титан и др. металлов и сплавов. Количество материала и тип тигля выбираются в зависимости от формы анализируемого материала. Технология индукционного плавления позволяет использовать от 5 до 50 г образца, использование больших печей позволяет плавить до 1 кг материала (с удельным весом $\sim 8 \text{ г/см}^3$). Количество переплавляемого материала лимитируется как объемом керамического тигля, так и желаемым временем процесса плавления. В случае подготовки проб из стружки, порошка и других сыпучих материалов необходимо уделить особое внимание подбору подходящего тигля и изложницы. В этом случае на большой поверхности образца образуются значительные индукционные токи, что может привести к перегрузке генератора. С другой стороны, при плавлении порошков существует вероятность разбрасывания образца после включения генератора, что происходит вследствие появления мощных вихревых токов. Размер и форма частиц не оказывают большого влияния на процесс плавки. Добавочный риск – выдувание части материала потоком защитного газа или вакуумного насоса. Плавление сыпучих или плохо проводящих материалов может быть улучшено с использованием предварительного прессования и/или прессования с добавками материалов с высокой электрической проводимостью.

Образцы для спектрального анализа обычно выполняются в виде дисков диаметром около 10 – 60 мм и толщиной 5 мм, что соответствует количеству материала порядка 10 – 80 г (относительно Fe).

Тигли и изложницы

Изложницы обычно выполняют из медноциркониевого сплава, что определяется его высокой механической и термической стабильностью. При работе с цветными металлами излож-

ницы изготавливают из высокоплотного электрографита. В зависимости от оптимальных параметров застывания расплава подбирают материалы изложницы с разной теплопроводностью.

В то время как подбор материала изложницы решается достаточно просто, выбор подходящего тигля может оказаться серьезной проблемой для аналитика. Опыт показывает, что для успешного использования плавильной системы в работе с различными материалами необходимо использовать различные тигли.

Основные требования к тиглям, предъявляемые пользователями, состоят в следующем: возможность проведения нескольких плавок в одном тигле (вопрос стоимости анализа); отсутствие возможности загрязнения пробы материалом тигля; хорошая температурная устойчивость и устойчивость к термическим ударам, что определяет скорость процесса; тигли различных объемов (гибкость). Основные материалы, используемые сегодня для производства тиглей, базируются на SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 или TiO_2 . Это обусловлено высокой термической устойчивостью этих материалов.

Примеры практического использования технологии индукционного плавления

Подготовка образцов стали

Благодаря использованию индукционного плавления и автоматической разливки в атмосфере защитного газа, можно получить образцы стали, подходящие для атомного эмиссионного и рентгенофлуоресцентного анализа. В случае определения, например, серы в стали, оптимальные результаты достигаются при анализе переплавленных образцов, т.к. при быстром застыва-

нии пробы во время центрифужной разливки удается добиться максимально равномерного распределения серы в пробе.

При определении содержания углерода, марганца и алюминия в плавляемых образцах требуется построение новых градуировочных графиков с использованием плавляемых стандартных образцов стали. Это обусловлено тем, что при проведении процесса плавления имеют место потери этих элементов, вызванные присутствием в пробе водорода или остаточным воздухом в изложнице. Устранить влияние водорода на результаты анализа марганца и алюминия позволяет введение в пробу перед плавлением углерода, который связывает водород. Пример анализа переплавленных образцов стали приведен в табл. 1.

Подготовка образцов ферросплавов к спектрометрическому анализу

Для улучшения качества и скорости анализа раскислителей и ферросплавов все чаще используются спектрометрические методы анализа. Как было отмечено выше, пробоподготовка оказывает большое влияние на конечный результат анализа и является очень важным этапом. Например, при анализе ферросплавов рентгенофлуоресцентным методом особое внимание должно быть уделено учету влияния структуры, по этой причине пробы обычно сплавляют с тетраборатом лития. Полученные таким образом пробы затем анализируют. Проба также может быть размолота и спрессована в таблетки, но во избежание влияния структуры на результат измерений размельчения необходимо осуществлять до размера зерна менее 10 мкм.

Таблица 1

Результаты анализ плавляемых образцов стали на искровом атомно-эмиссионном спектрометре

Определяемый элемент	C	Mn	P	S	Al
Аттестованное содержание, мас. %	0,063	1,46	0,015	0,001	0,04
Результаты анализа при плавлении без добавочных элементов, мас. %					
Нормальные условия	0,051	1,09	0,016	0,001	0,01
Вакуумирование	0,049	1,28	0,015	0,001	0,02
Вакуум/защитный газ	0,052	1,39	0,016	0,001	0,02
Результаты анализа при плавлении с добавлением углерода (1 г), мас. %					
Нормальные условия	—	1,36	0,013	0,001	0,02
Вакуумирование	—	1,43	0,013	0,001	0,04
Вакуум/защитный газ	—	1,45	0,014	0,001	0,04

Несколько лет применения высокочастотных переплавающих систем для подготовки проб чугуна и сталей позволили использовать этот метод

для эффективной и простой подготовки проб ферросплавов. Полученные образцы содержат все интересные элементы, включая углерод. В зави-

симости от аналитической задачи, переплавленные образцы могут сначала подвергаться анализу оптическим эмиссионным спектрометром на содержание углерода и других элементов, а затем рентгенофлуоресцентному анализу для определения содержания основных компонентов.

Эксперименты, проведенные с образцами ферромарганца и феррохрома, показали необходимость внесения изменений в стандартную технологию подготовки проб плавлением. Хотя феррохром и ферромарганец переплавляются и хорошо льются в изложницу, готовые пробы почти всегда ломаются или крошатся в процессе полировки или фрезерования. Проблема разрушения пробы во время механической обработки была решена добавлением чистого железа в ферросплав перед плавлением.

Для нахождения наиболее подходящего фактора разбавления были переплавлены пробы с разным соотношением. На рис. 4 показано изображение поверхности переплавленных проб ферромарганца в плоскости параллельной плоскости искрового анализа при разбавлении проба:железо, равными 1:1, 1:3, 1:5, 1:9.

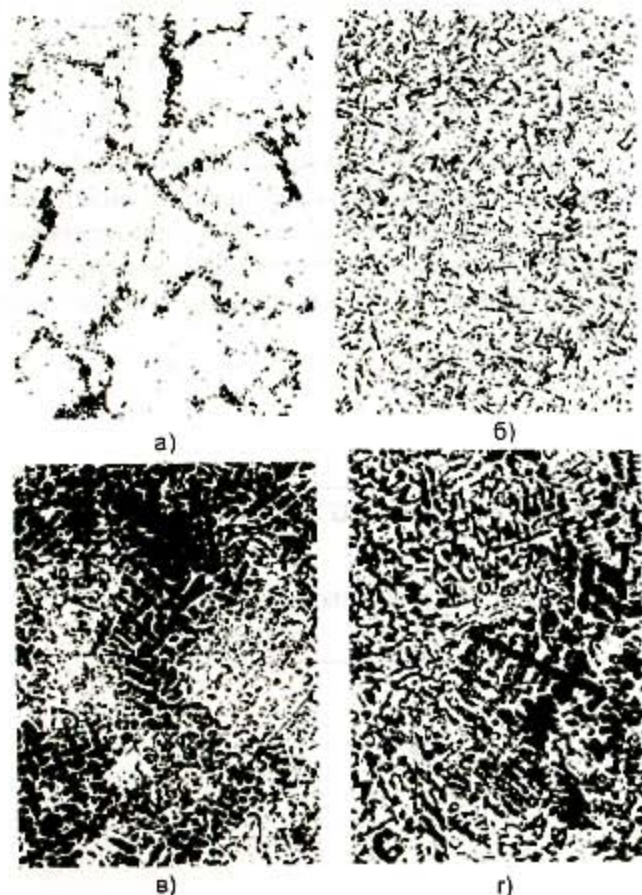


Рис. 4. Металлографические исследования переплавленных образцов ферромарганца, разбавленных с железом в соотношении: а – 1:1, б – 1:3, с – 1:5, д – 1:9

Металлографические исследования показали следующее:

Разбавление 1:1. Содержание марганца в образце около 39 мас. %. Четко видны неодинаково структурированные первичные кристаллы (рис. 4, а). Карбиды типа $(Mn, Fe)_{23}C_6$ находятся в компактном виде, в основном на границах первичных зерен.

Разбавление 1:3. Первичная структура пробы мелкая и относительно однородная (рис. 4, б). Карбиды имеют довольно мелкую структуру и равномерно распределены. Основываясь на содержании марганца около 20 % можно обнаружить смешанные карбиды типа $(Mn, Fe)_3C_x$. Исследования показали большое количество карбидов в виде мелких игольчатых γ -кристаллов.

Разбавление 1:5. Первичная структура пробы с содержанием марганца около 13 % более крупная и также более иррегулярная (рис. 4, в), чем в предыдущем случае. Карбиды типа $(Mn, Fe)_3C_x$ сегрегированы в разной степени в тонких полосах на границе первичных зерен.

Разбавление 1:9. Проба с содержанием марганца около 8 % имеет четкую и видимую структуру (рис. 4, г). В небольшом числе светлых кристаллов присутствуют вторично сегрегированные γ -кристаллы. Карбиды типа $(Mn, Fe)_3C_x$ встречаются с уменьшенным содержанием углерода, и расположены по-прежнему только на границе кристаллов.

Разбавление 1:9 не применимо для спектрометрических исследований из-за высокой степени разбавления. В этом случае воспроизводимость определения серы и фосфора не отвечает предъявляемым требованиям. Тщательные металлографические исследования показали, что разбавление 1:3 дает мелкое зерно и наиболее подходящую для спектрального анализа структуру.

Воспроизводимость анализа переплавленных проб ферросплавов оценивалась по двум обыскриваниям каждой пробы с разными факторами разбавления ферросплава с железом. Результаты для разбавления 1:3 приведены в табл. 2.

Таким образом, использование технологии высокочастотного индукционного плавления для подготовки проб ферросплавов позволяет использовать экспрессные спектрометрические методы анализа и получать правильные и воспроизводимые аналитические результаты.

Контроль

Большинство оборудования для спектральных методов анализа на сегодня компьютеризировано

но и автоматизировано. Следующим шагом является высококачественная подготовка пробы к анализу, которая также проводится под контролем компьютера. Индукционные плавильные системы Lifumat оснащаются микропроцессорами. С таким интегрированным микрокомпьютером все опера-

ционные функции находятся под полным контролем. Может быть легко осуществлено управление такими параметрами, как вакуумирование, заполнение защитным газом, установка частоты генератора, времени плавки и времени выдержки, избыточная температура и защитные блокировки.

Таблица 2

Результаты проверки воспроизводимости анализа проб переплавленных ферросплавов на искровом атомно-эмиссионном спектрометре

Элемент	Число измерений	Среднее значение, мас. %	Стандартное отклонение, мас. %	Относительное СО, %
Пробы ферромарганца, переплавленные с железом в соотношении 1:3				
C	20	7,12	0,08	0,011
Si	20	6,57	0,02	0,039
P	20	0,218	0,002	0,013
S	20	0,019	0,001	0,042
Пробы феррохрома, переплавленные с железом в соотношении 1:3				
C	20	7,56	0,08	0,011
Si	20	0,64	0,01	0,022
P	20	0,028	0,001	0,045
Пробы феррованадия, переплавленные с железом и никелем в соотношении 3:14:1				
C	20	0,11	0,01	0,074
Si	20	0,91	0,01	0,015
Mn	20	0,15	0,001	0,033
P	20	0,034	0,002	0,053
S	20	0,019	0,002	0,095

Выводы

Подготовка пробы к спектрометрическому анализу с использованием индукционных плавильных печей Lifumat дает великолепные возможности химическим лабораториям для усовершенствования и унифицирования процедуры пробоподготовки для различных материалов.

Основными преимуществами таких систем являются воспроизводимость результатов, низкие потери и высочайшая скорость. Печи Lifumat имеют широкое применение - от подготовки проб чугуна до пробоподготовки сплавов драгоценных металлов.

* * * * *

SAMPLE PREPARING FOR SPECTRAL ANALYSIS WITH LINN INDUCTION MELTING SYSTEMS H.Linn

Principle of induction heating technique is described. Examples of using induction heating for preparation of steel and ferroalloys are shown.