

В.И. Мощенок, канд. техн. наук,
И.В. Дощечкина, канд. техн. наук,
Н.А. Лалазарова, канд. техн. наук,
Е.Г. Попова, канд. техн. наук,
А.С. Филиппов, канд. техн. наук,
Е.В. Брага

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Согласно фундаментальной материаловедческой триаде (химсостав→структура→свойства) концентрационный состав элементов является одним из основных факторов, которые определяют физико-механические и специальные характеристики изделий.

В последнее десятилетие в электронике, информационной сфере, приборостроении, авиационной и космической технике и во многих других областях промышленности растёт потребность в новых материалах с уникальным комплексом функциональных свойств. Выбор материала, его качество и эксплуатационные свойства (помимо способа получения и обработки) во многом определяются точностью химсостава, для чего необходим его прецизионный анализ.

Существует большое разнообразие методов оценки химического состава: термические (материал подвергается нагреву, сжиганию или плавлению), химические (проба вступает в химическую реакцию) и физические (проба не вступает в химическую реакцию) [1 - 4].

В настоящее время разработано много новых анализаторов химсостава как стационарных, так и портативных, которые позволяют существенно расширить спектр оценки концентрации содержащихся в сплавах элементов.

У анализаторов нового поколения усовершенствована конструкция, использованы передовые технологии для улучшения технических возможностей, расширен спектр и повышена точность определения содержания химических элементов, содержится программное обеспечение, позволяющее не только оценить химсостав с высокой точностью, но и определить неограниченное количество марок сталей и сплавов на основе Cu, Ti, Al, Ni, Zn.

В работе проведен сравнительный анализ химического состава образцовых мер твёрдости из качественных и высококачественных углеродистых сталей, который проводили различными методами с использованием разных приборов.

В табл. 1 приведен химический состав образцов из сталей различных плавок, содержание углерода в которых определяли на анализаторе типа АН 7529 кулонометрическим методом [1]. Метод основан на сжигании навески пробы в токе кислорода при температуре 1250...1350°С,

Таблица 1 – Химический состав образцов стали, который определяли с помощью приборов АН 7529 и МФС-6

№ п/п	Содержание элементов, %	Номер образца												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	C	0,15	0,96	1,0	1,16	1,17	1,12	0,94	0,95	0,96	1,02	0,82	0,98	1,16
2	Mn	0,40	0,33	0,20	0,23	0,27	0,21	0,20	0,27	0,35	0,35	0,18	0,20	0,18
3	Si	0,24	0,27	0,33	0,23	0,33	0,22	0,28	0,33	0,25	0,33	0,18	0,23	0,18
4	Cr	0,16	0,35	0,27	0,23	0,24	0,20	0,11	0,16	0,30	0,35	0,14	0,07	0,20
5	Ni	0,23	0,2	0,16	0,21	0,17	0,02	0,16	0,16	0,18	0,15	0,05	0,13	0,18
6	S	0,035	0,027	0,018	0,018	0,018	0,010	0,019	0,018	0,018	0,021	0,012	0,014	0,01
7	P	0,03	0,030	0,025	0,030	0,025	0,020	0,024	0,020	0,021	0,017	0,015	0,015	0,021
8	Cu	0,20	0,25	0,20	0,18	0,20	0,16	0,18	0,20	0,20	0,19	0,16	0,21	0,17
9	As	0,06	0,04	0,06	0,05	0,05	0,06	0,04	0,06	0,05	0,06	0,06	0,04	0,06
Марка стали		15	У10	У10А	У12А	У12А	У12А	У10А	У10А	У10А	У10А	У8А	У10А	У12А

поглощении образовавшегося диоксида углерода раствором электролита с определенным начальным значением pH и последующем измерении на установке для кулонометрического титрования (необходимого для восстановления исходного значения pH) количества электричества, которое пропорционально массовой доле углерода в навеске пробы. На данный момент это наиболее широко применяемый метод анализа, позволяющий оценить процентное содержание углерода в сталях [1].

Содержание остальных элементов определяли спектральным методом на фотоэлектрической установке МФС-6 (дифракционный спектрометр) [2]. Метод фотоэлектрического спектрального анализа основан на возбуждении атомов элементов в стали электрическим разрядом, разложении излучения в спектр, измерении аналитических сигналов, пропорциональных интенсивности или логарифму интенсивности спектральных линий, и последующем определении массовых долей элементов с помощью градуировочных характеристик. Подготовка пробы для проведения анализа требует затачивания поверхности на плоскость. На поверхности не допускается наличие дефектов. Этот метод позволяет проанализировать состав металла с точностью до двух знаков после запятой.

Определение химического состава стали указанных образцовых мер твердости проводили также на современном портативном оптическом эмиссионном анализаторе PMI-master UVR и стационарном лабораторном анализаторе FOUNDRY-Master Lab Pro. В основе этих методов лежит спектральный анализ химического состава.

Современный оптический портативный оптический эмиссионный анализатор (оптико-эмиссионный спектрометр) PMI-master UVR производства OXFORD Instruments предназначен для экспресс-анализа сталей и сплавов в цехах, лабораториях и в полевых условиях (рис. 1).



Рисунок 1 – Портативный оптический эмиссионный анализатор PMI-master UVR

Анализатор можно использовать в целях контроля химического состава сталей, включая содержание углерода, серы, фосфора, что важно для определения марок углеродистых качественных сталей и сталей обыкновенного качества и их разбраковки, а также для сплавов цветных металлов, сварочной проволоки, электродов в целях предотвращения попадания в производство некачественной (некондиционной) продукции.

Контроль химсостава не требует вырезки темплетов металла и может быть использован непосредственно по месту работы, так как весит 17 кг.

Спектрометр имеет современную оптическую систему с высокой чувствительностью и устойчивостью к перемещениям. Передача сигнала от измерительной головки к оптической системе осуществляется с помощью оптико-волоконного соединения нового поколения с высокой эффективностью, что повышает точность оценки. Спектрометр имеет уникальную систему автоматического профилирования линий при каждом измерении, что делает спектрометр устойчивым к значительным колебаниям температур, вибрациям и перемещению. Прибор готов к работе сразу после включения питания. Анализатор прост в управлении через сенсорный экран. Прибор может быть использован для химического анализа образцов со сложной формой и неровной поверхностью, а также образцов малых размеров (например, сварочной проволоки диаметром до 2 мм).

Прибор обладает широким спектром возможностей определения химических элементов в сплавах на основе железа, меди, никеля, титана, алюминия и цинка в диапазонах объемного содержания контролируемого элемента с необходимой точностью. Спектрометр оснащен программой «Марочник» на неограниченное количество марок сталей и сплавов, что позволяет выдавать результат с соответствующей маркой материала.

Анализатор имеет высокую производительность – измерение параметров и выдача результатов измерений на дисплей происходит в течение 15 секунд.

Химический состав образцов, который определяли с помощью прибора PMI-master UVR, приведен в табл. 2.

Анализ количественной оценки содержания элементов в исследуемых сталях (табл. 1 и 2) показал, что химанализ, проведенный на современном спектрометре PMI-master UVR позволяет со значительно большей точностью и по большему числу элементов (18) оценить химсостав сталей по сравнению с установкой МФС-6.

Химический анализ выбранных объектов был проведен также на стационарном лабораторном приборе FOUNDRY-Master Lab Pro (рис. 2).

Таблица 2 – Химический состав образцов стали, который определяли с помощью прибора PMI-master UVR

№ п/п	Содержание элементов, %	Номер образца												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Fe	98,5	97,7	98,1	97,6	97,7	97,7	98,1	97,9	97,7	97,5	98,4	98,1	98,0
2	C	0,132	0,132	0,975	1,16	1,05	1,05	0,939	1,05	0,969	1,07	0,871	1,0	1,08
3	Si	0,24	0,24	0,25	0,193	0,358	0,203	0,239	0,3	0,248	0,322	0,247	0,222	0,159
4	Mn	0,395	0,395	0,299	0,196	0,287	0,201	0,174	0,246	0,356	0,322	0,213	0,233	0,173
5	P	0,0283	0,0283	0,0283	0,0283	0,0283	0,0283	0,0283	0,0283	0,0283	0,0283	0,0283	0,0283	0,0283
6	S	0,0310	0,0310	0,0310	0,0310	0,0310	0,0310	0,0310	0,0310	0,0310	0,0310	0,0310	0,0310	0,0310
7	Cr	0,158	0,309	0,25	0,202	0,219	0,203	0,0907	0,131	0,286	0,32	0,135	0,075	0,181
8	Mo	0,0514	0,0211	0,0393	0,0198	0,0085	0,0195	0,0101	0,0082	0,0137	0,0064	<0,0030	<0,0030	0,0041
9	Ni	0,213	0,199	0,183	0,228	0,156	0,225	0,158	0,163	0,202	0,156	0,0374	0,113	0,17
10	Al	0,0227	<0,001	0,0055	0,0143	0,133	0,0134	0,0134	0,0064	0,0049	0,0034	0,0083	0,0184	0,0064
11	Co	0,0096	0,0139	0,0072	0,0184	0,0074	0,0181	0,0162	0,0139	0,0138	0,0153	0,0035	0,0127	0,0096
12	Cu	0,18	0,124	0,164	0,256	0,138	0,257	0,167	0,15	0,164	0,192	0,038	0,137	0,109
13	Nb	0,0028	<0,002	<0,0020	0,0024	0,002	0,00024	<0,0020	<0,0020	0,002	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020
14	Ti	0,0013	0,0052	0,0057	0,0023	0,0062	0,0021	<0,0010	0,0079	0,0081	0,007	0,0054	0,0054	<0,0010
15	V	<0,0020	0,0025	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	0,0026	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020
16	W	<0,0250	<0,0250	<0,0250	<0,0250	<0,0250	<0,0250	<0,0250	<0,0250	<0,0250	<0,250	0,0250	<0,0250	<0,0250
17	Pb	<0,0100	<0,0100	<0,0100	<0,0100	<0,0100	<0,0100	<0,0100	<0,0100	<0,0100	<0,0100	<0,0100	<0,0100	<0,0100
18	As	0,073	0,0520	0,0438	0,0438	0,0341	0,0402	0,0324	0,0338	0,0371	0,0401	0,0307	0,0413	0,0392



Рисунок 2 – Стационарный анализатор химического состава сталей и сплавов FOUNDRY-Master Lab Pro

Этот оптико-эмиссионный анализатор предназначен для прецизионного анализа химсостава сталей и сплавов и определения марки сплава.

Одной из главных особенностей прибора является возможность измерения содержания азота в сталях с пределом обнаружения $<50\text{ppm}$. Возможность измерения содержания азота была достигнута путем внесения некоторых принципиальных изменений в конструкцию прибора: новый изолированный столик позволяет исключить попадание азота из воздуха в область анализа и гарантирует стабильность результатов даже при продолжительных измерениях. Уникальный столик с открытым исполнением даёт возможность анализа больших образцов весом до 20 кг. Система обтекания электрода реактивным потоком аргона JetStream позволяет проводить анализ образцов сложных форм и конфигураций без необходимости использования системы адаптеров. Прибор оптимизирован для анализа сплавов цветных металлов.

Вакуумированная оптическая система расположена под углом, специально так, чтобы можно было анализировать весь спектр. Источник и система считывания информации имеют цифровое управление и разработаны для достижения требуемой точности оценки. Оптическая система построена по абсолютно новому принципу. Новые настройки и регулировки, представленные в приборе, позволяют работать в диапазоне $<150\text{ nm}$. Разработан абсолютно новый механизм оцифровки спектра и расчёта интенсивностей, для чего прибор оснащён современным компьютером. Проводится автоматическое профилирование линий спектра.

Таблица 3 – Химический состав образцов стали, который определяли с помощью прибора FOUNDRY-Master Lab Pro

№ п/п	Содержание элементов, %	Номер образца												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Fe	98,4	97,6	98	97,4	97,6	97,7	97,9	97,9	97,7	97,5	98,4	98,1	98
2	C	0,0785	0,971	0,607	1,14	1,01	1	0,977	1,05	0,969	1,07	0,871	1	1,08
3	Si	0,247	0,255	0,295	0,194	0,345	0,193	0,262	0,3	0,248	0,322	0,247	0,222	1,159
4	Mn	0,412	0,297	0,194	0,196	0,284	0,205	0,175	0,356	0,356	0,322	0,213	0,233	1,173
5	P	0,0042	0,0235	0,0073	0,0119	0,0082	0,0095	0,0069	0,0230	0,0099	0,0085	0,0111	0,0092	0,0075
6	S	0,0121	0,0167	0,0097	0,00225	0,0315	0,0427	0,011	0,0034	0,0090	0,0121	0,0135	0,00255	0,0095
7	Cr	0,162	0,33	0,263	0,213	0,231	0,205	0,0939	0,286	0,32	0,32	0,135	0,075	1,181
8	Mo	0,0591	0,0248	0,0451	0,0254	0,0155	0,0188	0,0132	0,0137	0,0064	0,0064	<0,0030	<0,0030	0,0041
9	Ni	0,217	0,206	0,19	0,239	0,167	0,21	0,16	0,163	0,156	0,156	0,0374	0,113	0,17
10	Al	0,329	0,0042	0,0109	0,0183	0,0201	0,0213	0,0267	0,0064	0,0034	0,0034	0,0083	0,0184	0,0064
11	Co	0,0099	0,0149	0,0088	0,0208	0,009	0,0187	0,0163	0,0139	0,0153	0,0153	0,0035	0,0127	0,0096
12	Cu	0,215	0,147	0,198	0,294	0,165	0,272	0,191	0,15	0,192	0,192	0,038	0,137	0,109
13	Nb	<0,001	<0,001	<0,001	0,0016	0,0016	<0,001	<0,001	<0,0020	<0,0020	<0,002	<0,0020	<0,0020	<0,0020
14	Ti	0,034	0,0094	0,0071	0,0073	0,0053	0,0047	0,0044	0,0079	0,007	0,007	0,0066	0,0054	<0,0010
15	V	0,0016	<0,001	<0,001	0,0015	<0,001	<0,001	0,0011	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020
16	W	0,053	0,0136	0,0039	0,0072	0,0036	<0,001	0,0035	<0,250	<0,0250	<0,0250	<0,0250	<0,0250	<0,0250
17	Pb	0,0013	<0,001	<0,001	0,0018	<0,001	<0,001	<0,001	<0,010	<0,0100	<0,100	<0,0100	<0,0100	<0,0100

Кардинально переработана система передачи света. Программное обеспечение имеет функции настройки и калибровки спектрометра под конкретные задачи исследования.

Внедрение новейших технологий предоставило возможность с очень большой точностью определить химсостав исследуемых сталей (27 элементов) (табл. 3).

Выводы

1. На фотоэлектрической установке МФС-6 можно определять химический состав сталей по ограниченному числу элементов (содержание углерода определяется отдельно кулонометрическим способом) с точностью до двух знаков после запятой.

2. Для прецизионных сплавов можно рекомендовать стационарный анализатор FOUNDRY-Master Lab Pro, который позволяет проводить анализ химического состава по наибольшему количеству элементов (включая С, S, P, N) с максимально высокими точностью и производительностью.

3. Для контроля химсостава готовых изделий (трубы, сварные швы, патрубковые соединения) в цехах, лабораториях и по месту работ (ремонт с использованием сварки) можно использовать портативный анализатор PMI-master UVR с широкими возможностями: определение марок углеродистых сталей обыкновенного качества, качественных и высококачественных, что важно для их разбраковки, и сплавов на основе Cu, Ni, Al, Ti.

Список использованных источников

1. ГОСТ 22536.1-88. Межгосударственный стандарт. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения общего углерода и графита. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 17 с.

2. ГОСТ 18895-97. Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. – М.: Издательство стандартов, 1998. – 15 с.

3. ГОСТ 28033-89. Сталь. Метод рентгеновского флюоресцентного анализа. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 19 с.

4. ГОСТ 17745-90. Стали и сплавы. Методы определения газов. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 12 с.

Поступила в редакцию 31.10.2013.

*Рецензент: канд. техн. наук, проф. Н.И. Семишов,
Национальный аэрокосмический университет
им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», г. Харьков.*