

Аналитическая химия в черной металлургии

К. В. Григорович

КОНСТАНТИН ВСЕВОЛОДОВИЧ ГРИГОРОВИЧ — доктор технических наук, заведующий лабораторией диагностики материалов Института металлургии и материаловедения (ИМЕТ) им. А.А. Байкова РАН. Область научных интересов: анализ металлов и физико-химические исследования металлургических процессов.

119913 Москва, Ленинский просп.49, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, тел. (095)135-43-81, (095)135-96-69, E-mail grigorov@ultra.imet.ac.ru

Развитие методов исследования и анализа, как и в целом аналитического приборостроения, в большой степени связано с текущими задачами и потребностями черной металлургии. Аналитический контроль на металлургическом производстве сейчас предусматривает определение до 40 элементов Периодической системы Д.И. Менделеева. Существенно возросло не только разнообразие применяемых в черной металлургии аналитических методов, но и количество исследуемых образцов, результаты анализа которых имеют решающее значение для управления производственным процессом. Интенсификация и ускорение технологических процессов, необходимость быстрого и точного контроля состава различных материалов в режиме реального времени ведут к ужесточению требований к проведению анализа (быстрый отбор проб, доставка их в лабораторию, сокращение времени пробоподготовки и проведения анализа).

Тенденции развития металлургического производства и непрерывного улучшения потребительских свойств выпускаемой продукции определяют основные направления развития методов аналитического контроля в черной металлургии. Если в 1960-е годы почти весь объем аналитических работ на металлургических предприятиях выполнялся методами мокрой химии, то на современном предприятии доля этих методов не превышает 5%. Для проведения подавляющего большинства анализов применяются различ-

ные инструментальные методы, это прежде всего эмиссионная спектроскопия, далее следуют спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, методы сжигания в несущем газе, атомно-абсорбционный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, энергодисперсионный вариант электронной микроскопии. Резко возросло количество определений элементов, выполняемых в заводских лабораториях. Этот показатель имеет очень существенную динамику, сохраняющуюся с начала 1970-х годов и характеризующуюся ежегодным увеличением примерно на 1000 определений для заводской лаборатории крупного металлургического предприятия. Менее половины анализов связано с непосредственным определением состава стали на всех стадиях передела вплоть до стадии конечного продукта.

Потребительские свойства стали определяются набором ее физических и механических свойств, которые в свою очередь зависят от химического состава стали, степени однородности распределения легирующих элементов и примесей, количества и характера распределения неметаллических включений. Улучшение потребительских свойств сталей и других сплавов достигается за счет оптимизации химического состава и сужения области марочных концентрационных пределов, снижения допустимых концентраций примесных элементов.

В таблице приведены допустимые концентрации

Таблица

Содержание некоторых элементов в сталях массового производства

Тип стали	Элементы, ppm
IF-стали	N < 20, C < 15, H < 0,25
Кордовые стали	Al < 15, S < 50, P < 40, O < 20, N < 30
Рельсовые стали	Al < 30, H < 1,5, O < 20
Автолист	C < 20, N < 20
Трубные стали для газопроводов	P < 30, S < 50
Высокопрочные мартенсито-старенные стали	C < 20, S < 50, H < 1
Стали для клапанных пружин	Al<15, O<12, N<30

некоторых примесных элементов в сталях массового производства.

В развитие технологии производства сталей и возможность снижения концентраций примесных элементов весьма существенный вклад вносят реализуемые на производстве достижения аналитической химии и прежде всего создание методов анализа с высокими показателями экспрессности, точности и воспроизводимости. В дополнение к анализу жидкой стали чрезвычайную важность имеют и другие виды анализа, в частности определение содержания кислорода азота и водорода с помощью погружных зондов, высокоскоростной анализ шлаков и отходящих газов. Такие анализы позволяют проводить оптимизацию состава металла и шлака непосредственно в ходе технологического процесса, например при десульфурации и внепечной обработке стали.

К выбору способа решения конкретной аналитической задачи в промышленности следует подходить с учетом требований к чувствительности и скорости определения, достаточности получаемых результатов и стоимостных категорий. Требования к аналитическим методикам, применяемым на предприятиях черной металлургии, могут быть сформулированы следующим образом:

- экспрессность анализа;
- низкие пределы обнаружения;
- высокая точность и воспроизводимость результатов;
- экономическая целесообразность.

При этом каждое из перечисленных требований в зависимости от объекта химического анализа (рудные материалы и скрап, шлаки, полупродукты сталеплавильного производства, конечный продукт) и от цели анализа может приобретать решающее значение. Для контроля за ходом технологического процесса особое значение имеет экспрессность метода; для анализа шихтовых материалов, легирующих добавок и ферросплавов важнейшим условием является аналитическая достоверность. Требования к экспрессности определения отдельных элементов в стали могут существенно различаться в зависимости от объекта анализа, особенностей технологического процесса и проводимых металлургических операций (выплавка металла, внепечная обработка, анализ готового проката).

Диапазоны допустимого изменения концентраций легирующих и примесных элементов в стали и других ферросплавах регламентируются соответствующими нормативными документами. Повышение качества выпускаемой продукции обеспечивается оптимизацией марочного состава стали и соответственно сужением концентрационных интервалов. Результат определения состава образца стали, взятого из выпущенной партии, никогда не представляет точной концентрации металла партии в целом. Это различие обусловлено неизбежным наличием источников погрешностей, вносящих свой вклад в суммарный результат. Существующая конкуренция производителей продукции черной металлургии на международном рынке и объективные условия производства заставляют устанавливать еще более жесткие рамки концентрационных интервалов в соответствии с внутренними технологическими инструкциями. Это определяет требования к нормам точности анализа в заводских аналитических

лабораториях. Метрологической основой количественного анализа в металлургии является система норм точности, соответствующая современному уровню развития методов анализа и требованиям к качеству продукции. Точность и достоверность получаемых результатов анализа, т.е. компетентность аналитической лаборатории, определяют следующие факторы:

- компетентность и ответственность специалистов;
- применение современного аналитического оборудования и аттестованных методик;
- применение качественно нового ассортимента международных стандартных образцов, в том числе и с ультрамалыми концентрациями примесей, включая образцы для локального анализа;
- использование современных компьютерных информационных систем.

Интенсификация современного металлургического производства ведет к сокращению времени выплавки и рафинирования металла. Так, процесс выплавки стали в кислородном конвертере (300 т) не превышает 45 мин, в сверхмощной дуговой электропечи (150 т) — 50 мин. Соответственно, важнейшей тенденцией развития промышленного аналитического контроля является полная автоматизация стадии пробоподготовки, самого процесса анализа и выдачи получаемых результатов в информационную систему предприятия с последующим корректирующим воздействием на технологический процесс. В последнее время получили развитие так называемые контейнерные лаборатории — полностью автоматизированные аналитические комплексы, включающие оборудование для транспортировки пробы и осуществляющие ее подготовку к анализу, проведение анализа и выдачу результата, что позволяет значительно снизить влияние человеческого фактора.

В условиях функционирования оперативного контроля технологических процессов время проведения анализа является одним из решающих факторов, способствующих уменьшению производственного цикла и увеличению скорости корректирующих действий. С этой точки зрения активно развиваемые в последнее время методы эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с лазерным возбуждением имеют определенные преимущества [1]. Эти методы, наряду с методами рентгенофлуоресцентного анализа и эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра, позволяют осуществлять анализ проводящих и непроводящих материалов без дополнительной подготовки проб. Загрязнения на поверхности образца могут быть удалены в цикле «преданализа». Отметим, что спектральные методы с лазерным возбуждением позволяют проводить анализ твердых образцов. Однако эти методы требуют решения задачи оптимизации пробоотбора для повышения воспроизводимости и достоверности результатов.

В настоящее время пристальное внимание уделяется проблеме снижения пределов обнаружения легких элементов — углерода, азота, кислорода методами оптической эмиссионной спектроскопии. Суммарное содержание примесей внедрения углерода и азота в сталях нового IF-класса для автолиста с ультранизким содержанием углерода ограничено значением 30 ppm. Содержание углерода в сталях данного класса не превышает 10 ppm. Измерение таких низких концентра-

ций предъявляет повышенные требования к методам анализа и пробоподготовки. Предел обнаружения в данном случае должен быть не более 0,5 ppm при соответствующих показателях точности и воспроизводимости. Таким требованиям соответствуют лишь методы высокотемпературной экстракции в несущем газе (методы сжигания).

В последнее время появились работы, в которых для анализа сталей с ультранизким содержанием углерода и азота используют методы оптической спектроскопии с искровым возбуждением (spark-OES). В работе [2] при определении углерода и азота спектральным методом spark-OES (измерение по спектральной линии 133,57 нм) получены значения максимального среднеквадратичного отклонения концентрации, равные 1,5 ppm для углерода и 3 ppm для азота, что сравнимо с показателями методов сжигания. При этом значение полученной эквивалентной фону концентрации составляло 50 ppm. Однако необходимость отбора проб металла с использованием специальных пробоотборников, продуваемых аргоном, специальная процедура подготовки проб, увеличенная продолжительность анализа снижают преимущества применения спектральных методов.

Проблема определения низких и ультранизких концентраций примесных элементов возникает в производстве специальных сталей и чистых металлов, при исследовании покрытий на металлической основе. Для решения данных аналитических задач наиболее часто используются спектрометры с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным анализатором. Пределы обнаружения большинства примесных элементов в низколегированных сталях данным методом составляют 0,05—0,1 ppm. Определение P, Ca, Si и As на анализаторах с квадрупольным масс-спектрометром вызывает некоторые затруднения из-за интерференции спектральных линий. С этой точки зрения определенными преимуществами обладают спектрометры с магнитными и времяпролетными анализаторами. Однако на результаты таких измерений оказывает влияние основа сплава (матрица). Для уменьшения влияния матрицы на точность измерений используют ориентированные на данную матрицу калибровочные стандарты, а также внутренние стандарты (или элемент сравнения). Концентрационный диапазон применения метода зависит от способа подготовки пробы — прямой ввод пробы разбавленного раствора, катодное электролитическое отделение от матрицы, изотопное разбавление, ввод пробы при воздействии на образец импульса лазера или искры.

Отдельную важную проблему составляет контроль качества поверхности металла. Здесь основными задачами являются выявление и идентификация поверхностных дефектов, определение состава и плотности покрытий, толщины и состава фосфатированного слоя, анализ масел и углеродных загрязнений на поверхности листового металла, контроль текстуры проката, контроль и оптимизация состава ванн для покрытий. Выбор методов для контроля качества поверхности зависит от типа покрытий, которые условно можно разделить на металлические, неорганические и органические. Задачи анализа и реализуемые при этом технико-инструментальные подходы весьма разнообразны — от компьютерного анализа с изображением поверхности проката, передаваемым цифровыми ка-

мерами, до анализа с помощью рентгеновских дифрактометров кристаллографической текстуры проката электротехнических сталей. В последнее время появились интересные работы по определению органического и связанного с поверхностью углерода в листовом прокате методом неизотермического нагрева в потоке кислорода [3].

Из всего многообразия методов, используемых для контроля поверхности, по количеству публикаций и эффективности применения выделяется эмиссионная спектроскопия с возбуждением спектра в тлеющем разряде. Основным преимуществом тлеющего разряда перед другими источниками возбуждения спектров являются узкие спектральные линии, уменьшающие взаимовлияние и повышающие разрешающую способность спектрометров. Это позволяет использовать для построения градуировочной кривой во всем диапазоне измеряемых концентраций одну спектральную линию. Применение для возбуждения спектра тлеющего разряда обеспечивает стабильность и линейность калибровочных характеристик по сравнению с характеристиками, получаемыми при традиционных методах возбуждения спектров — дугой и искрой.

Другой способ атомизации пробы — катодное распыление — обладает весьма важным свойством, а именно, он обеспечивает последовательный переход поверхностных слоев вещества в плазму в очередности их расположения в образце. Благодаря этому свойству метод катодного распыления пригоден для послойного анализа различных покрытий на материалах высоких технологий, включая листы, материалы после термикохимической обработки.

На рис. 1 приведены результаты послойного анализа образца цинк-алюминиевого покрытия толщиной 20 мкм на стали, проведенного на эмиссионном спектрометре тлеющего разряда SA-2000 LECO. Разрешение прибора при анализе послойного распределения неосновных компонентов обычно составляет 0,02—0,1 мкм. Минимальная толщина анализируемого слоя зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются: абсолютный предел обнаружения определяемого элемента, качество поверхности анализируемого образца, геометрические характеристики анода

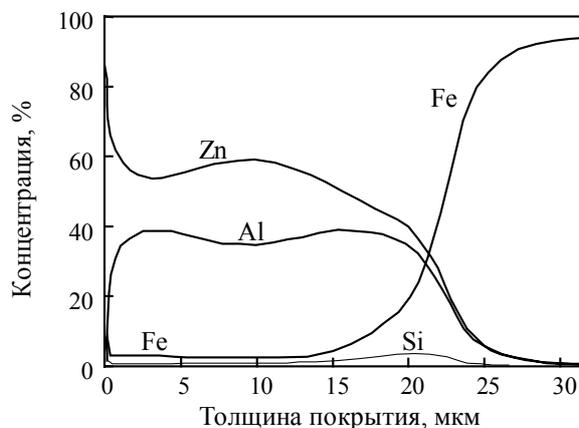


Рис. 1. Результаты послойного анализа образца цинк-алюминиевого покрытия на стали методом эмиссионной спектроскопии с возбуждением в тлеющем разряде

и стабильность электрических параметров газоразрядной лампы.

В современных приборах программное обеспечение осуществляет автоматический пересчет коэффициента распыления сплава в зависимости от состава матрицы. Принципиальным условием для получения правильных результатов является постоянство условий возбуждения спектра при всех измерениях. Это означает, что необходимо поддерживать постоянство электрических параметров (напряжения и тока разряда) при изменении рабочего давления инертного газа в газоразрядной лампе (аргона) в зависимости от анализируемой матрицы.

Применение источников высокочастотного разряда в методе оптической эмиссии тлеющего разряда открыло возможность анализа непроводящих органических и неорганических материалов на металлической основе. Спектрометры, оснащенные специальной программой, обеспечивающей постоянство условий распыления пробы при использовании радиочастотного источника возбуждения, позволяют получать количественные результаты.

В работе [4] приведено сопоставление результатов анализа цинковых покрытий на стали, полученных с помощью спектрометра тлеющего разряда с использованием различных источников возбуждения постоянного и высокочастотного токов. Показана хорошая сходимость результатов анализа. Отметим, что в случае органических покрытий возникает дополнительная задача — определение профиля концентрации легких элементов (углерода, водорода, азота, кислорода), составляющих основу органических соединений.

Метод эмиссионной спектроскопии эффективен для анализа загрязнений на поверхности металла и на границах раздела покрытие — основа, для изучения миграции и диффузии компонентов покрытия, неоднородности поверхности и подложки, для исследования поверхности сталей после азотирования, карбонитрирования, науглероживания и другой термохимической обработки.

При современных требованиях к материалам знание химического состава металла не является достаточным условием для того, чтобы обеспечить высокое качество материалов. Не только природа и количество включений определяют свойства металла, еще в большей степени влияет их форма, размер и распределение в металле. Необходимо иметь сведения о химической форме, в которой находятся примесные элементы, такие как углерод, азот, кислород, алюминий и т.д. Эти элементы образуют различные оксидные, карбидные, нитридные и карбонитридные включения, существенно изменяющие прочностные и пластические свойства металла. Так, старение стали, приводящее к понижению пластичности и охрупчиванию ее при хранении, эксплуатации, закалке или пластической деформации, обусловлено повышенным содержанием в феррите примесей внедрения — углерода и азота. Для предотвращения старения стали примеси внедрения стремятся перевести в прочные соединения — карбиды и нитриды или понизить до необходимого минимума. Поэтому важно знать не просто количество кислорода, углерода и азота в металле, но и долю диффузионно-подвижного и связанного азота, а также количество растворенного и связанного алюминия.

Особенно нежелательны оксидные неметаллические включения в металле, они оказывают негативное влияние на весь комплекс рабочих свойств. Таким образом, проблема контроля неметаллических включений в стали является вероятностной, т.е. основанной на оценке не только общего количества включений и их фазового состава, но и влияния критического размера включений, оценки влияния состава для сталей конкретного назначения.

Для определения количества, размеров и вида неметаллических включений применяют автоматизированные методы количественного металлографического анализа. Морфологию и состав включений исследуют методами локального рентгеноспектрального анализа с помощью микрозондов, снабженных анализаторами изображения, или осаждают соединения включения электролитическим методом с последующим их анализом. Данные методы исследования весьма трудоемки и требуют значительных временных затрат. Анализ одного образца с проведением электрохимического осаждения включений занимает около двух дней, исследование представительной площади шлифа с помощью микрозонда и анализатора изображения — около одного дня.

В целом ряде работ (см., например, [5, 6]) продемонстрированы примеры использования эмиссионных (искровых) спектрометров со специально разработанной программой для определения неметаллических включений в сталях и их распределения в готовом металле. Обработка результатов проводится методом одновременного компьютерного анализа спектров, возбужденных при частоте импульсов 100 Гц, таких элементов, как алюминий, кальций, кислород и т.д. По результатам обработки делается вывод о количестве обнаруженных оксидных включений, содержащих алюминий и кальций в пределах площади сканирования. Проводятся подобные работы с использованием в качестве источника возбуждения лазера с частотой импульсов 1000 Гц и аналогичного программного обеспечения. Методы показали весьма высокую экспрессность, но недостаточную чувствительность и воспроизводимость результатов и, что немаловажно, трудность количественной интерпретации результатов.

Экспрессный анализ методом высокотемпературной экстракции в несущем газе на содержание в стали общего кислорода и азота дает суммарное количество газовых примесей во включениях и растворенных в металле. В работах [7—9] было показано, что при анализе состава стали, получаемой методом восстановительного плавления в условиях линейного нагрева, возможно разделение кривой газовой выделенности на спектр пиков, которые имеют непосредственное отношение к фазовому составу оксидных включений (фракционный газовый анализ). В отличие от методов локального анализа, разработанных применительно к исследованию относительно небольшого числа частиц, фракционный газовый анализ позволяет определять средний фазовый состав и количество кислорода в основных группах оксидных включений. Отметим, что современные анализаторы газовых примесей обладают функцией фракционного разделения.

На рис. 2 приведены результаты фракционного газового анализа образца стали, раскисленной алюминием. Содержание кислорода в основном пике (2—

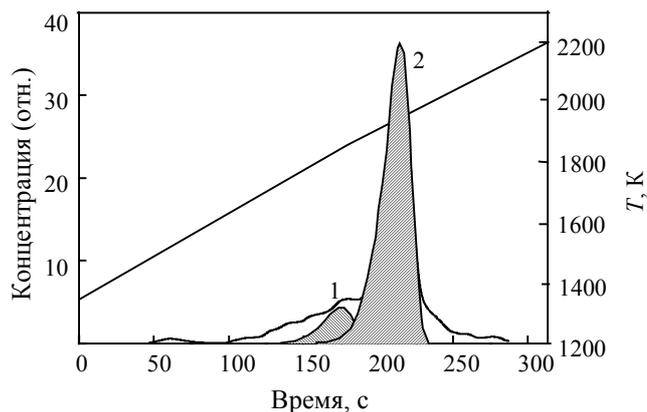


Рис. 2. Результаты фракционного газового анализа образца стали, раскисненной алюминием:

пик 1 — восстановление включений алюмосиликатов;
пик 2 — содержание кислорода в оксидах алюминия (2—4,7 ppm)

4,7 ppm) соответствует содержанию кислорода в оксидах алюминия. Эксперименты показали, что методом фракционного газового анализа с точностью более высокой, чем в случае химического анализа, можно проводить определение кислорода, связанного в оксиды и адсорбированного на поверхности образца. Результаты измерений по методу фракционного газового анализа имеют хорошую сходимость с результатами, полученными другими методами. По-видимому, дальнейшее развитие методов высокотемпературной

экстракции в несущем газе должно идти по пути сочетания с методом фракционного разделения связанных форм газовых примесей в материалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aragon C., Aguilera J.A., Penalba F. Applied Spectroscopy, 1999, v. 53, p. 1259—1262.
2. Hemmerlin M., Paulard L. Progress in Analytical Chemistry in Steel and Metal Industries. Abstracts, Luxembourg, 2002, p. 25.
3. Буркельбах М. Аналитика и контроль, 2002, т. 6, № 2, с. 183—191.
4. Lehmkamper H., Beusse R. Progress in Analytical Chemistry in Steel and Metal Industries. Abstracts, Luxembourg, 2002, p. 81.
5. Brown A.J. Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries Proceedings of 5 International conference. Luxembourg, 1999, p. 405—413.
6. Mittelstadt H., Muller G., Nazikol C. Progress in Analytical Chemistry in Steel and Metal Industries. Abstracts, Luxembourg, 2002, p. 30.
7. Grigorovitch K.V., Katsnelson A.M., Krylov A.S., Vvedenskii A.V. Proceedings of the 4 International Conference Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries, Luxembourg 1994, p. 527—532.
8. Григорович К.В. Аналитика и контроль, 2000, т. 4, № 3, p. 244—251.
9. Grigorovitch K.V., Krasovskii P.V., Krylov A.S. Proceedings of the 50th Chemists Conference. British Steel, U.K. Steel Association, 1999.