

# НОВЫЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА СОСТАВА СТАЛЕЙ И ЧУГУНОВ

**И**звестно, что концентрация в сталях и чугунах "легких" элементов-примесей: углерода, фосфора, серы, кремния определяет их качество. Новый инструмент для экспресс-анализа сталей и чугунов на основе лазерного эмиссионного анализа позволяет определять концентрацию примесей с погрешностью до 0,002%.

Технология лазерной эмиссионной спектроскопии была впервые продемонстрирована в 1962 г. на рубиновом лазере. Метод лазерной эмиссионной спектроскопии LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) заключается в следующем: при облучении образца сфокусированным мощным короткоимпульсным лазерным излучением происходит нагревание, испарение вещества, образуется плазма, эмиссионный спектр которой регистрируется спектральным прибором. По спектру излучения можно определять элементный состав исследуемого образца. Схема функционирования лазерного анализатора приведена на рис.1. Широкие исследования в области лазерного эмиссионного анализа ведутся последние 20 лет. Связано это с созданием промышленных лазеров, развитием микроэлектронных технологий и появлением многоэлементных оптических датчиков (CCD линеек, фотодиодных матриц).

Для большинства лазерных анализаторов используются Nd:YAG-лазеры с энергией в импульсе 50–100 мДж, плотность импульсной мощности сфокусированного излучения при этом составляет  $10^{10}$ – $10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>, длительность импульса 5–7 нс. Под воздействием лазерного импульса на поверхности образца образуется кратер диаметром от 30 мкм до 1 мм (рис.2). Лазерный анализатор позволяет проводить одновременный многоэлементный анализ химического состава вещества в режиме реального времени. При лазерном анализе отсутствует необходимость приготовления образца, т.е. по существу возможен анализ в полевых условиях. Расход материала при анализе составляет десятки нанограммов. Лазерные анализаторы могут быть использованы в качестве точечного

датчика отбора пробы или при анализе на значительных расстояниях. Чувствительность лазерного эмиссионного анализа

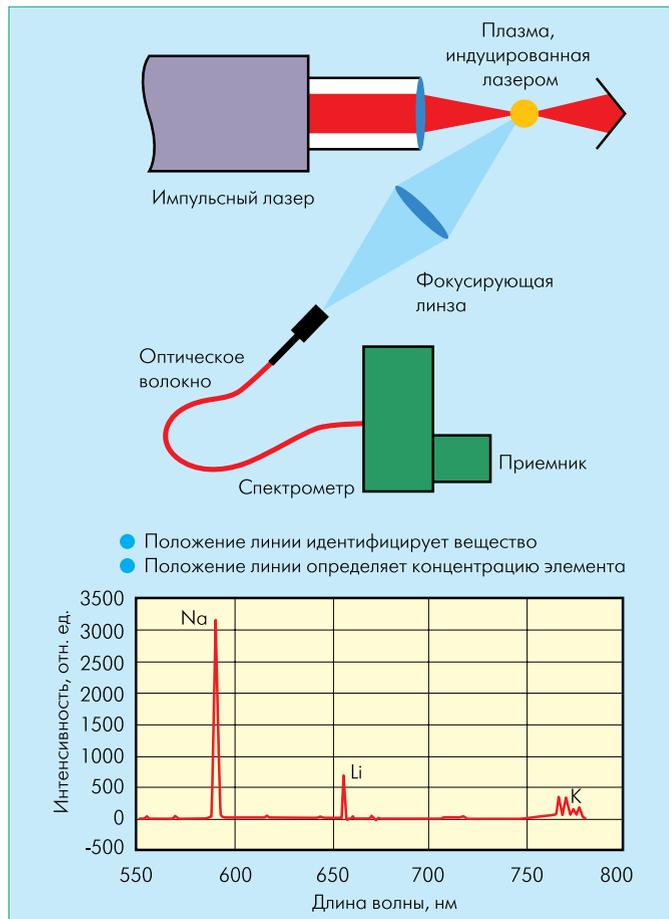
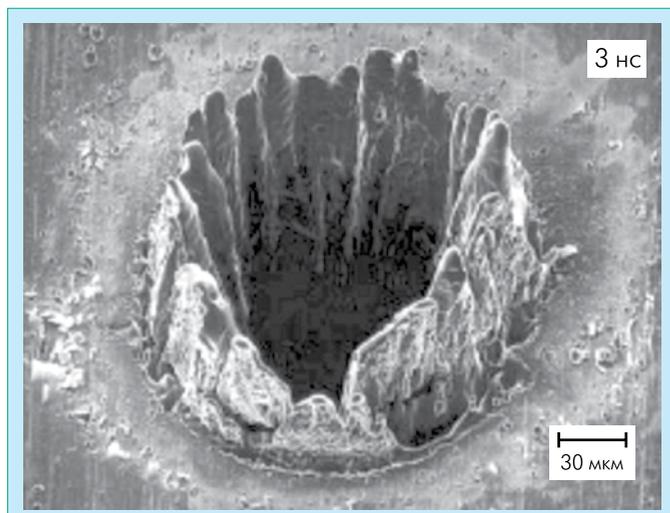


Рис.1 Схема функционирования лазерного анализатора



**Рис.2** Кратера, образовавшийся при воздействии на образец лазерным импульсом длительностью 3 нс

для большинства элементов находится в области единиц ppm (1 ppm = 0,0001%). Результаты, полученные методом LIBS, по точности не уступают традиционным методам (индуктивно-связанной плазмы, дуговым, искровым и рентгеновским методам). Большой интерес в последнее время вызывают портативные анализаторы состава.

Во Всероссийском научно-исследовательском институте оптико-физических измерений (ВНИИОФИ) разработан анализатор состава сталей и чугунов АСЧ-01 (рис.3). Прибор откалиброван по 15 элементам (C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Cu, Ti, Al, V, Nb, Mo, W, B) для низколегированных сталей и чугунов. Результаты измерений выводятся в виде таблицы концентраций, и вычисляются средние значения по пяти измерениям в различных точках образца. Источником возбуждения эмиссионной плазмы в анализаторе состава сталей АСЧ-01 служит неохлаждаемый Nd:YAG-лазер с энергией в импульсе 70 мДж и частотой повторения импульсов 0,5 Гц. В прибор встроены два спектрометра типа "Czerny – Turner", перекрывающие спектральную область длин волн 190–340 нм с разрешением 0,08 нм. Передача изображения эмиссионной плазмы в спектрометр осуществляется по оптическому кабелю. Управление лазером, спектрометром и прибором в целом полностью автоматизировано. Анализ проводится на воздухе, расход стандартных образцов пренебрежимо мал. Необходимая пробоподготовка – это любая механическая обработка или зачистка поверхности до металлического блеска. Время определения состава одной пробы – 1 мин. Масса прибора – 11 кг. Недостатком портативных лазерных анализаторов явля-

Диапазон определения массовых долей элементов в низколегированных сталях и чугунах и погрешности результатов анализа прибора АСЧ-01

Элемент промеси	Массовая доля элементов, %	Погрешность результата анализа $\Delta$ , %
C	0,05–1,2	0,03–0,1
	1,2–4,7	0,1–0,2
P	0,01–0,08	0,01
	0,08–0,4	0,02
S	0,01–0,05	0,01
Si	0,02–0,5	0,01
	0,5–1,6	0,1
Mn	0,1–1,0	0,04
	1,0–2,2	0,1
Cr	0,03–0,8	0,02
	0,8–3,0	0,1
Ni	0,05–1,0	0,03
	1,0–3,0	0,1
Cu	0,03–0,5	0,02
Ti	0,03–0,5	0,02
V	0,04–1,1	0,03
Mo	0,05–0,9	0,03
Al	0,05–0,4	0,03
Nb	0,03–0,2	0,02
B	0,002–0,01	0,002
As	0,002–0,005	0,002
W	0,08–1,5	0,04–0,1

ется существенное наложение спектральных линий в сложных спектрах, таких как спектры сталей и чугунов (рис.4).

В приборе АСЧ-01 реализован метод компьютерной обработки больших массивов данных. Калибровка осуществлялась по 30 стандартным образцам для 15 элементов. Зависимость между концентрацией элемента  $C_j$  ( $j$  – индекс элемента) и интенсивностью спектральных линий  $I_j$  принималась в виде

$$C_j = a_{0j} I_{\text{фон}} + a_{1j} I_{\text{прим1j}} + a_{2j} I_{\text{прим2j}}$$

где  $I_j$  – интенсивность аналитической линии  $j$ -го элемента;  $I_{\text{прим1j}}$ ;  $I_{\text{прим2j}}$  – интенсивности выбранных спектральных линий элементов, которые являются примесными по отношению к данному элементу. Второй и третий члены уравнения



Рис.3 Анализатор состава сталей АСЧ-01

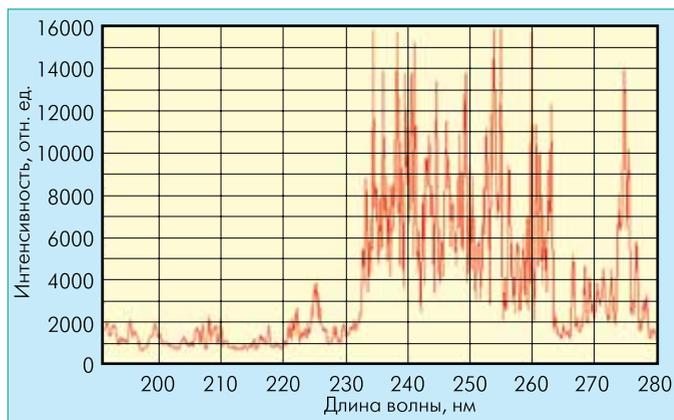


Рис.4 Пример спектра сталей

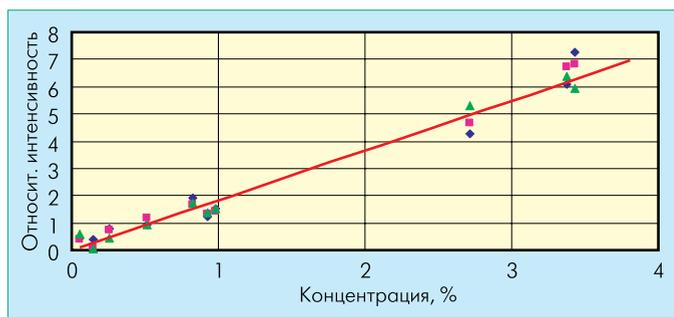


Рис.5 Калибровочная кривая для углерода

учитывают наложение близлежащих спектральных линий и так называемый эффект матрицы, т.е. влияние присутствия окружающих элементов на интенсивность излучения конкретной спектральной линии. Коэффициенты  $a_{0j}$ ,  $a_{1j}$ ,  $a_{2j}$  определялись в результате самосогласованного решения системы уравнений для всех применяемых стандартных образцов.

Это достигается с помощью известного метода корреляционного спектрального анализа, когда аналитические зависимости рассчитываются из условия минимума значения среднеквадратичного отклонения (СКО) для величин, определяемых по всему массиву информации с учетом его статистического характера. Методом перебора различных вариантов сочетания спектральных линий для каждого элемента находит такое решение уравнений, при котором СКО для разности  $(C_{j \text{ эталон}} - C_{j \text{ измер}})$  минимально. В расчетах учитывалась интенсивность почти 100 спектральных линий. По найденной функциональной зависимости относительной интенсивности спектральных линий от концентрации вещества строили калибровочную кривую (рис.5). Для большинства элементов точность измерения концентрации соответствует требованиям ГОСТ 18895-97 "Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа". Диапазоны измеряемых концентраций и погрешности измерений показаны в таблице. Прибор АСЧ-01 может использоваться во вторичной металлургии для определения марок сплавов, для входного контроля на машиностроительных предприятиях. ВНИИОФИ выпустил единичные приборы АСЧ-01 и в настоящее время проводит работы по внесению прибора в Государственный реестр средств измерений состава вещества.