

УДК 543.421

Ж.Н. БАНЬКОВА; А.И. ЕРМАКОВА

ОАО «БМЗ — управляющая компания холдинга «БМК», г. Жлобин, Республика Беларусь

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА ОБЩЕГО И БОРА КИСЛОТОРАСТВОРИМОГО В СТАЛИ

Описана важность определения не только общего бора, но и бора кислоторастворимого в стали, который и оказывает влияние на прокаливаемость. В работе описан процесс разработки методики выполнения измерений — МВИ 840-ЦЗЛ-110-2020 «Сталь. Массовая доля бора общего и бора кислоторастворимого методом атомно-эмиссионного спектрального анализа», в которой в качестве средства измерения предусмотрено использование оптико-эмиссионного спектрометра ARL iSpark 8860 с дополнительной опцией Spark-DAT для анализа растворенных и нерастворенных элементов и анализа включений в стали. Разработанная методика определения массовой доли бора общего и бора кислоторастворимого позволяет с достаточной точностью, одновременно и очень быстро, в режиме экспресс-анализа, определять бор общий и бор кислоторастворимый в стали.

Ключевые слова: *общий бор, бор кислоторастворимый, атомно-эмиссионный анализ, оптико-эмиссионный спектрометр, растворенные и нерастворенные элементы, разработка методики*

Бор является уникальным микролегирующим элементом, способным воздействовать на свойства стали в сверхмалых концентрациях [1]. Применение бора в качестве микролегирующей добавки обусловлено его положительным влиянием на многие свойства получаемой стали, а также большей экономической выгодой по сравнению с традиционными легирующими элементами [2].

Для большинства легирующих элементов положительное влияние на свойства стали пропорционально количеству вводимой добавки. Бор же существенно повышает качество металла уже при введении его в количестве 10^{-4} – 10^{-3} % [3].

При содержании бора 10^{-4} – 10^{-3} % влияние его на прокаливаемость и вязкость низко- и среднелегированных сталей соответствует эффекту легирования хромом, марганцем, молибденом или никелем с содержанием их в 100–300 раз большем добавок бора. Отмечается также положительное влияние бора на кристаллизацию стали [4].

Особенностью производства борсодержащих сталей является то, что на прокаливаемость оказывает влияние не весь бор, а только та его часть, которая не связана в оксиды, нитриды или в другие соединения [5]. Бор — исключительно активный и реакционно способный элемент, легко окисляется и связывается в нитриды и будучи введенный в расплав, он активно взаимодействует даже с очень малыми, остаточными концентрациями растворенных в металле кислородом и азотом. Поэтому основная задача при борном микролегировании — предотвратить окисление и азотирование бора и получить в металле требуемое количество кислоторастворенного бора, что требует соблюдения особых мер при выплавке борсодержащей стали [6].

Как правило, долю кислоторастворимого бора определяли по разности между данными результатов анализов общего бора и бора, связанного в соединения.

В лаборатории аналитического обеспечения центральной заводской лаборатории ОАО «БМЗ — управляющая компания холдинга «БМК» разработана МВИ 840-ЦЗЛ-110-2020 «Сталь. Массовая доля бора общего и бора кислоторастворимого методом атомно-эмиссионного спектрального анализа» и проведен эксперимент по валидации методики.

В качестве средства измерения в данной методике предусмотрено использование оптико-эмиссионного спектрометра ARL iSpark 8860, в основу работы которого положен метод атомно-эмиссионного оптического спектрального анализа.

Спектрометр оснащен цифровым генератором, который позволяет формировать разряд таким образом, чтобы обеспечить максимальную абляцию материала и наилучшие условия для оптической эмиссии в любой матрице. Высококачественный анализ микроконцентрации элементов осуществляется благодаря технологии DISC (Discharge Interrupt by Short-Circuit — прерывание разряда через короткое замыкание), которая способствует улучшению воспроизводимости при малом токе разряда.

Оптико-эмиссионный спектрометр ARL iSpark 8860 имеет программную опцию Spark-DAT, которая выполняет накопление и цифровую обработку каждого индивидуального разрядного сигнала. Поскольку одиночный разряд воздействует на очень малую площадь поверхности, полученные световые импульсы содержат информацию о химическом составе локального участка. Благодаря значительному возрастанию полученной информации улучшаются аналитические возможности спектрометра, а также накапливается дополнительная информация о наличии включений. Опция Spark-DAT в сочетании со специальными условиями возбуждения позволяет в режиме экспресс-анализа получить информацию о распределении растворенных и нерастворенных компонентов алюминия, бора и других элементов в стали.

Основная область применения — улучшенный анализ распределений растворимых/нерастворимых компонентов (алюминия, титана и др. элементов в стали), например бора в стали.

Этот анализ уже выполнялся в оптических эмиссионных спектрометрах методом PIM2. Метод предполагает, что на первой стадии интеграции сигнал формируется нерастворимой частью бора, а на последней стадии определяется общее содержание бора. Хотя метод PIM2 достаточно точен в ряде случаев, его чувствительность может оказаться недостаточной, и при необходимости получения более точных результатов используются альтернативные методы, например, атомная абсорбция.

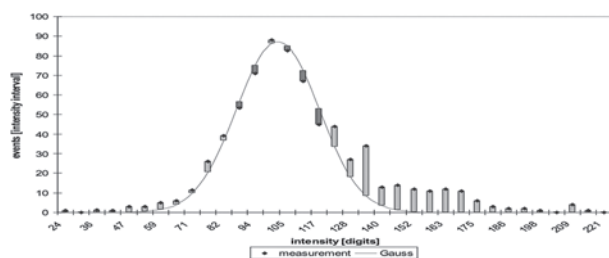


Рисунок 1 — Диаграмма распределения интенсивности сигналов

Spark-DAG в сочетании со специальными условиями возбуждения улучшает определение растворимых/нерастворимых компонентов. На диаграмме (рисунок 1) показано статистическое распределение в классах интенсивности сигналов бора в стальной пробе. Асимметричная форма объясняется наличием нерастворимого бора (пики). Площадь, ограниченная гауссовой кривой, соответствует растворимой части, оставшаяся часть соответствует импульсам высокой интенсивности, относящимся к нерастворимой части.

Методика выполнения измерений «Сталь. Массовая доля бора общего и бора кислоторастворимого методом атомно-эмиссионного спектрального анализа» устанавливает порядок выполнения измерения массовой доли бора общего и массовой доли бора кислоторастворимого в стали в диапазоне измерений от 0,001 до 0,010 %.

При разработке методики была определена чувствительность метода:

- предел обнаружения (ПО);
- предел количественного определения (ПКО).

ПО соответствует минимальному аналитическому сигналу, значимо превышающему сигнал фона. Его рассчитывают по формуле:

$$\text{ПО} = 3 \cdot s. \quad (1)$$

ПКО — характеристика методики измерений количественного определения элемента, содержание которого в образцах является очень низким. Его рассчитывают по формуле:

$$\text{ПКО} = 10 \cdot s, \quad (2)$$

где s — относительное стандартное отклонение результатов измерения стандартного образца.

ПО и ПКО были установлены в ходе эксперимента. Было проведено десять измерений стандартного образца NCS HS 93703-5 с аттестованным значением массовой доли бора общего 0,0017 % и аттестованным значением массовой доли бора кислотосодержащего 0,0015 %. На основании полученных данных было рассчитано относительное стандартное отклонение s , равное 0,0001 %.

Для бора общего и бора кислоторастворимого $\text{ПО} = 0,0003$ %, $\text{ПКО} = 0,0009$ %.

Для расчета показателей точности и расширенной неопределенности измерений был организован эксперимент, в котором принимали участие восемь «лабораторий», которые предоставили по 4 результата измерений каждая. Под «лабораторией» подразумевается сочетание факторов: оператор, оборудование. В качестве образца для эксперимента использовался стандартный образец состава стали NCS HS 9373-4 с аттестованным значением массовой доли бора общего 0,0050 % и аттестованным значением массовой доли бора кислотосодержащего 0,0048 %. Абсолютная погрешность для массовой доли бора общего и массовой доли бора кислоторастворимого составила 0,0003 %.

Измерения выполнялись в соответствии с проектом МВИ в период с февраля по май 2021 г.

На основании данных, полученных в процессе эксперимента, были рассчитаны среднее значение результатов измерений и стандартное отклонение для каждой «лаборатории».

Также на основе полученных данных был проведен расчет общего среднего значения \bar{y} , дисперсий повторяемости S_r^2 и воспроизводимости S_R^2 , межлабораторной дисперсии S_L^2 с помощью коэффициентов T .

Также была проведена оценка смещения метода измерений.

Оценка смещения $\hat{\delta}$, полученная лабораториями, рассчитывается по формуле:

$$\hat{\delta} = \bar{y} - m, \quad (3)$$

где \bar{y} — общее среднее значение результатов испытаний; m — аттестованное значение массовой доли бора общего и бора кислоторастворимого в стандартном образце.

Значимость смещения определялась путем расчета приблизительного доверительного интервала для смещения метода измерений $P = 95$ %:

$$\hat{\delta} - A \cdot S_R \leq \delta \leq \hat{\delta} + A \cdot S_R, \quad (4)$$

где $\hat{\delta} - A \cdot S_R$ и $\hat{\delta} + A \cdot S_R$ — границы доверительного интервала для смещения метода.

Коэффициент A определяется по формуле

$$A = 1,96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 p n}}. \quad (5)$$

Коэффициент γ определяется по формуле:

$$\gamma = \frac{S_R}{S_r}. \quad (6)$$

где p — количество лабораторий, участвующих в эксперименте; n — количество результатов измерений в каждой лаборатории.

Результаты расчета приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, в рассчитанный доверительный интервал смещения метода не попадает нулевое значение, соответственно смещение метода измерений признается значимым, но поправка в результат измерения не вводится, а значимость смещения учитывается в неопределенности результата измерения.

Произведен расчет пределов повторяемости и воспроизводимости, доверительной границы смещения метода измерений.

Формулы для расчета пределов повторяемости r и пределов воспроизводимости R :

$$r = S_r \cdot 2,8; \quad (7)$$

$$R = S_R \cdot 2,8. \quad (8)$$

Доверительная граница смещения метода измерений [7]:

$$|\hat{\delta}| + 2S_{\hat{\delta}},$$

где $S_{\hat{\delta}}$ рассчитывается по формуле:

Таблица 1 — Результаты расчета смещения метода измерений

	Определяемый параметр, %	
	Массовая доля бора общего	Массовая доля бора кислоторастворимого
$\hat{\delta} - A \cdot S_R$	-0,0002	-0,0003
$\hat{\delta} + A \cdot S_R$	-0,0001	-0,0002

$$S_{\delta} = \sqrt{\frac{S_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) S_r^2}{p}}, \quad (9)$$

где p — количество лабораторий, участвующих в эксперименте; n — количество результатов измерений в каждой лаборатории.

Результаты расчета пределов повторяемости r и воспроизводимости R , доверительной границы смещения метода измерений $|\hat{\delta}| + 2S_{\delta}$, приведены в таблице 2.

Оценка неопределенности результатов измерений была выполнена в соответствии с требованиями ГОСТ ISO/IEC 17025 и ISO 21748.

На неопределенность результатов измерений оказывают влияние три основных значимых фактора:

- прецизионность результатов измерений S_R (учитывает влияние оператора, оборудования, определения среднего значения, условий окружающей среды);
- смещение метода измерений $\hat{\delta}$ (учитывает погрешность метода при реализации методики лабораторией);
- абсолютная погрешность аттестованного значения стандартного образца δ_{CO} при доверительной вероятности 0,95.

Суммарная стандартная неопределенность результата измерений, исходя из вышеперечисленного, выражается следующим образом:

$$u_c(X) = \sqrt{\left(\frac{\delta_{CO}}{2}\right)^2 + S_R^2 + \hat{\delta}^2}. \quad (10)$$

При определении массовой доли бора общего суммарная стандартная неопределенность результата измерений:

$$u_c(X_1) = 0,0002 \text{ \%}.$$

При определении массовой доли бора кислоторастворимого суммарная стандартная неопределенность результата измерений:

$$u_c(X_2) = 0,0003 \text{ \%}.$$

Расширенную неопределенность рассчитывали путем умножения стандартной неопределенности на коэффициент охвата k , равный двум для вероятности охвата

Таблица 2 — Результаты расчета повторяемости, воспроизводимости и доверительной границы смещения метода измерений

	Определяемый параметр, %	
	Массовая доля бора общего	Массовая доля бора кислоторастворимого
r	0,0002	0,0002
R	0,0002	0,0002
$ \hat{\delta} + 2S_{\delta}$	0,0002	0,0003

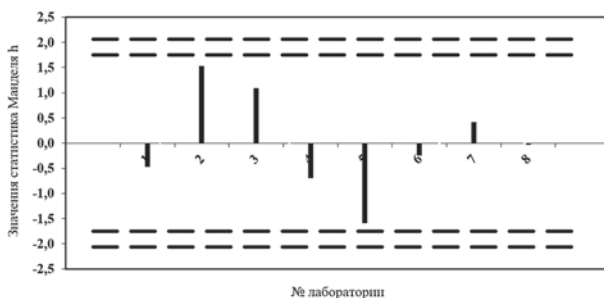


Рисунок 2 — Массовая доля бора общего. Значения статистики Манделя для межлабораторной совместимости h

95 % в предположении нормального распределения измеряемой величины X .

Оценка устойчивости МВИ к внешним и внутренним воздействиям (робастность) проводилась с помощью статистики графического метода Манделя и числовых методов по критериям Кохрена и Граббса.

Для графического анализа совместимости были рассчитаны статистики Манделя межлабораторной совместимости h и внутрилабораторной совместимости k .

Статистика Манделя h рассчитана по п. 7.3.1.1 [8], статистика Манделя k рассчитана по п. 7.3.1.2 [8].

Результаты графического анализа приведены на рисунках 2–5.

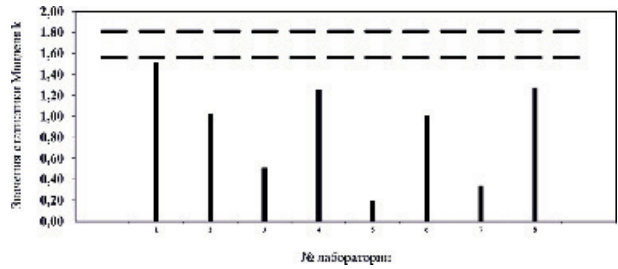


Рисунок 3 — Массовая доля бора общего. Значения статистики Манделя для внутрилабораторной совместимости k

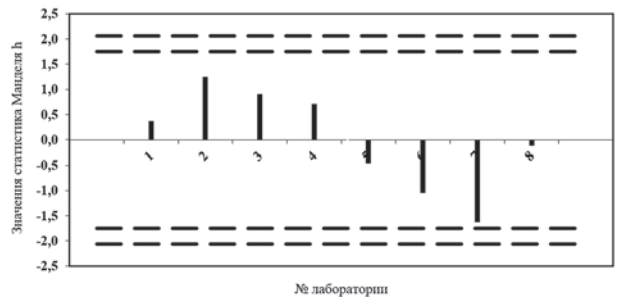


Рисунок 4 — Массовая доля бора кислоторастворимого. Значения статистики Манделя для межлабораторной совместимости h

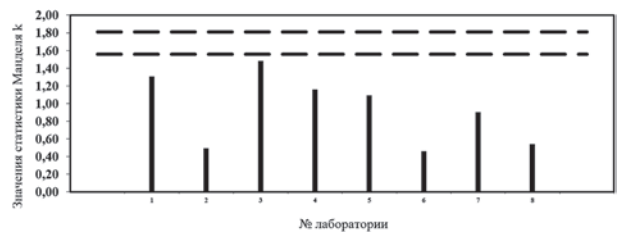


Рисунок 5 — Массовая доля бора кислоторастворимого. Значения статистики Манделя для внутрилабораторной совместимости k

Таблица 3 — Результаты расчета статистик для проверки по критерию Кохрена

Определяемый параметр	Значение статистики критерия Кохрена, C	Критические значения для критерия Кохрена для уровня значимости	
		1 %	5 %
Массовая доля бора общего	0,288	0,521	0,438
Массовая доля бора кислоторастворимого	0,275		

Таблица 4 — Данные для проверки по критерию Граббса

Определяемый параметр	Одиночный верхний	Одиночный нижний	Двойной верхний	Двойной нижний	Тип критерия
Массовая доля бора общего	1,533	1,588	0,5821	0,8045	Полученные значения статистики Граббса
Массовая доля бора кислоторастворимого	1,250	1,629	0,4876	0,5998	
Разбросы	2,126	2,126	0,1101	0,1101	Критические значения статистики Граббса для восьми лабораторий, таблица 5 [8]
Выбросы	2,274	2,274	0,0563	0,0563	

Индикаторы для статистик Манделя для уровня значимости 1 %: $h = 2,06$, $k = 1,81$; для уровня значимости 5 %: $h = 1,75$, $k = 1,56$.

Диаграммы указывают на совместимость данных и отсутствие каких-либо возможных выбросов значений.

Далее анализ результатов измерений на совместимость и наличие выбросов проводился с применением числового метода по критериям Кохрена и Граббса.

При наличии совокупности из восьми стандартных отклонений S_p , которые рассчитаны, исходя из одного и того же количества четырех повторных результатов измерений, можно рассчитать статистику C , лежащую в основе критерия Кохрена по п. 7.3.3 [8].

Результаты расчета статистик для проверки по критерию Кохрена приведены в таблице 3.

Исходя из полученных результатов расчетов, никаких разбросов и выбросов не отмечено.

Для расчета статистик для проверки по критерию Граббса результаты средних значений в ячейках расположили в порядке возрастания и рассчитали статистики Граббса, по п. 7.3.4 [8] для выяснения, являются ли наибольшее и наименьшее средние значения выбросовыми. В результате расчета обнаружилось, что наибольшее и наименьшее средние значения не являются выбросовыми и была применена проверка для двух наибольших и наименьших средних значений, которая так же показала отсутствие разбросов и выбросов. Результаты расчета представлены в таблице 4.

На основании полученных данных можно сделать вывод о совместимости полученных в процессе эксперимента результатов измерений и отсутствии выбросов экспериментальных данных, что свидетельствует об устойчивости МВИ.

Вывод. Разработанная методика определения массовой доли бора общего и бора кислоторастворимого методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием опции Spark-DAT позволяет с достаточной точностью, одновременно и очень быстро, в режиме экспресс-анализа, определять бор общий и бор кислоторастворимый в сталях.

Список литературы

1. Потапов, А.И. Исследование процессов микролегирования стали бором с целью совершенствования технологии производства борсодержащей стали: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / А.И. Потапов. — М., 2013. — 116 с.
2. Лякишев, Н.П. Борсодержащие стали и сплавы / Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, С.И. Лаппо. — М: Металлургия, 1986. — 192 с.
3. Новое применение бора в металлургии / В.В. Парусов [и др.] // Вест. МГТУ. — 2005. — № 1(9). — С. 15–17.
4. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора / А.В. Курдюмов [и др.]. — М.: Металлургия, 1994. — 320 с.
5. Кобяков, К.В. Исследование влияния легирования бором на свойства железоуглеродистых сплавов / К.В. Кобяков // Литье и металлургия. — 2014. — № 1. — С. 105–107.
6. Каспарова, О.В. Влияние бора на структуру и коррозионно-электрохимическое поведение аустенитной нержавеющей стали / О.В. Каспарова // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2013. — Т. 49, № 6. — С. 671–676.
7. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике: ГОСТ Р ИСО 5725-6-2006. — Введ. 01.11.02. — М: Стандартинформ, 2009. — 43 с.
8. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений: ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. — Введ. 01.11.02. — М.: Госстандарт России, 2002. — 43 с.

Bankova Zh.N., Ermakova A.I.

Determination of total boron and acid-soluble boron in steel

The importance of determining not only total boron, but also acid-soluble boron in steel which affects the hardenability is outlined. The article describes the process of developing a measurement procedure, MVI 840-TsZL-110-2020 "Steel. Mass fraction of total boron and acid-soluble boron by the method of atomic emission spectral analysis" in which the use of an optical emission spectrometer ARL iSpark 8860 is provided with an additional option Spark-DAT for the analysis of dissolved and undissolved elements and the analysis of inclusions in steel. The developed method for determining the mass fraction of total boron and acid-soluble boron makes it possible to determine the total boron and acid-soluble boron in steel with sufficient accuracy, simultaneously and very quickly, in the express analysis mode.

Поступила в редакцию 14.07.2021.