



## Анализ Углерода в Нержавеющих и Углеродистых сталях с портативным лазерным анализатором SciAps Z.

### Введение

Представленный здесь метод анализа Углерода в нержавеющей и углеродистой стали использует портативную технологию лазерной эмиссионной спектроскопии (LIBS или ЛИЭС). SciAps Z-200 C+ - единственный в мире портативный анализатор, способный определять Углерод в сплавах. Z-200 применяет импульсный лазер 1064 нм, мощностью 5,5 мДж/имп. и частотой 50 Гц. Спектрометр имеет диапазон длин волн: 190 нм - 620 нм. Специальный спектрометр высокого разрешения (0,06 нм FWHM) охватывает диапазон эмиссионных линий C - 193 нм. Анализатор имеет встроенную систему обдува аргоном, сменный баллончик расположен в ручке. 1-го баллона хватает на 125-150 тестов по Углероду. Для анализа прочих сплавов расход: 1 баллончик на 600 тестов.

### Что включается в Приложение Углерод

#### Модель Z-200 C+:

- Основа - нержавеющая сталь, Углерод, и другие элементы Si, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Se, W.
- Калибровка для сплавов на основе Fe, включающая эл-ты: Si, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W, Pb, Fe -осн.
- Калибровка на Углерод от 0 до 1%. Пользователь может расширять диапазон или создавать дополнительные калибровки, например, для чугунов.
- Формулы и вычисление Углеродного Эквивалента (CE), коэффициенты Mn:C и суммы примесей.
- ПО Profile Builder для компьютера/планшета для создания пользовательских калибровок по Углероду для разных основ или в других диапазонах.
- Контрольные образцы (3) для контроля калибровки и дрейфт коррекции.

В программу любого анализатора серии Z можно добавить дополнительные калибровочные основы - Ni, Ti, Al, Cu, Co и др., как в момент покупки, так и после поставки.

Параметр	Значение (% абс.)	Комментарии
Предел Обнаружения	0.015	Предел обнаруж. C по 3-м сигмам.
Точность @ 0.02% C (абс.)	± 0.005%	
Точность @ 0.2% C (абс.)	0.01%	
Основа Fe: Время теста, правильная пробоподготовка.	10-15 s	Включая предв. зачистку и продувку аргоном. Обычно усреднение из 3-х, 3 сек. тестов, плюс пред. обжиг и продувка.
Основа нерж. сталь: Время теста, правильная пробоподготовка.	15-20s	Включая предв. зачистку и продувку аргоном. Обычно усреднение из 4-5-ти, 3 сек. тестов плюс пред. обжиг и продувка.

Таб. 1. Аналитические Характеристики Z-200 C /C+ по Углероду

### Обзор аналитических возможностей

Данные по Углероду были получены с нескольких анализаторов, использованы образцы нержавеющей и низколегированной стали. Z измеряет также литые чугуны. При правильной зачистке образцов общее время анализа 10 - 20 сек., в зависимости от качества тестов (далее подробнее об отбраковке тестов). Время теста для сталей, отличающихся сод. 0.1% C и более, < 10 сек. Аналитические результаты показаны в Таб. 1.

## Калибровка и Точность

### Сплавы с Нерж. ст. в основе

#### Калибровка на Высоколегир. Нерж. Стали

Глобальная калибровка для нержавеющей стали производится на станд. обр.: 304, 304L, 316, 316L и 317L с содерж. до 0,15%С. На Рис. 1 показана данная калибровочная кривая. Пользователи могут расширить калибровочную матрицу или создать дополнительные калибровки по типу, например, для нержавейки с высоким никелем, такие как А286 и 904L.

SciArs рекомендует использовать минимум 4 точки (образца) и линейную зависимость. Это позволяет предотвратить появление ошибочных результатов, связанных с некачественной пробоподготовкой. Если в калибровку включен плохо подготовленный образец, точка не будет лежать на прямой линии на графике. В целом, Глобальная калибровка по С дает хорошие

результаты для разделения низколегир., высоколег. и углеродистых сталей. В случаях, когда содержание С близко к 0.03%, можно использовать Типовую калибровку, теперь возможную для Z. Если требуется сверхточность, рекомендуется добавить Типовую калибровку по представительному, сертифицированному станд. образцу. Этот метод широко применяется для OES, но также хорошо работает и для LIBS.

В начале теста Z выполняет пред-обдув, пред-обжиг, а затем серию из трех замеров. После каждого теста отображается среднее. Z предлагает как автоматическое, так и ручное (т. е. заданное оператором) отклонение теста. Пользователь может, коснувшись экрана, удалить любой тест из полученного усредненного рез-та. Автоматическая отбраковка теста настроена для устранения первых 1-2 замеров, или самые высокие и низкие значения (отбраковка макс. высок./низк. рез-тов). Большинство Операторов, имеющих опыт анализа С на OES анализаторах, предпочитают принимать собственные решения по качеству и отбраковке полученных замеров.

## Пример применения: Разделение 316 и 316L

Рассмотрим важный пример разделения марок нержавеющей стали 316 и 316L. Z-200 C /C+ показывают на экране несколько обжигов и высчитывают среднее, также как на искровых OES. Первая таблица ниже (Таб. 2) показывает результат 5-ти тестов на станд. образцах нержавеющей стали марок 316 и 316L, затем самый высокий и самый низкий рез-ты были автоматически исключены. Рез-ты обычно хорошо согласуются с химсоставом материала. Отклонение между последовательными тестами около 0.006% (60 ppm). Материал 316L в этом примере - это сертифицированный образец с содерж. 0.016% С, что чуть больше предела обнаружения по С для Z 200C+, который составляет 0.015%. Эти два сплава были легко разделены менее, чем за 20 сек.

Глобальная калибровка на нержавеющей/углерод была использована для данной задачи. На практике многие используют метод рекалибровки "по одной точке" или типовую калибровку для своих OES анализаторов для достижения более точных рез-тов. Это приемлемо в случае, если пользователь заранее знает марку и химию до начала тестов. В ПО Z для анализа Углерода также была добавлена функция типовой калибровки.

Рез-ты тестов по С (%)	
Марка 316	Марка 316L
0.050	0.015
0.052	0.028
0.057	0.022
0.041	0.016
0.052	0.011
Avg C %	
0.050	0.018
Assay	
0.049	0.016

Табл. 2 показ. типичный рез-т анализа марок 316 и 316L с использованием глобальной калибровки Углерод в Нерж. сталях.

Табл. 3 показана серия тестов 304 стали; выделено цветом автоматическое отклонение Табл. 3

З показывает результаты по нержавеющей стали марки 304. Это пример типичной отбраковки результатов тестов. В данном случае Оператор проводил тесты 7 раз, все рез-ты тестов показаны. Программа Z, если по умолчанию работает отбраковка высокого-низкого рез-тов, исключает эти тесты, выделенные красным. Среднее в каждом случае дано в конце таблицы. Обычно средний результат по С не очень меняется из-за отбраковки. Почти всегда 1-ый тест отклоняется, т.к. может быть необходимо больше предобжига.

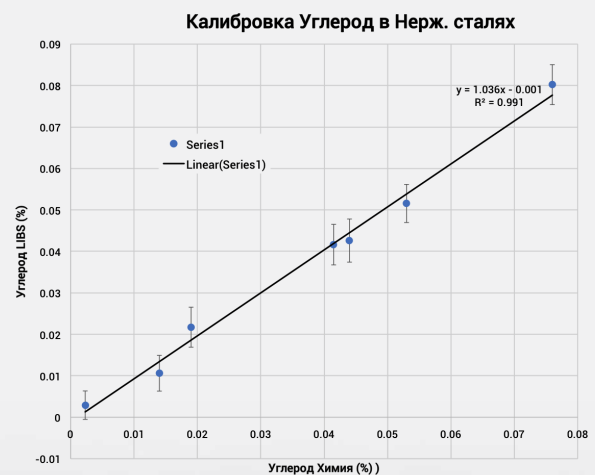


Рис 1. Калибровка по Углероду для высоко- и низко-легир. нерж. сталей

Тест №	Углерод %	Высок. %/Низк. % Отклонение
1377	0.070	-
1378	0.048	0.048
1379	0.033	-
1380	0.052	0.052
1381	0.044	0.044
1382	0.049	0.049
1383	0.045	0.045
Среднее С (%)	0.049	0.048
Химия (С%)	0.051	0.051

# Сплавы на основе Fe

## Глобальная Калибровка по Углероду, Когда

### Применять?

Глобальная калибровка для основы Fe показана на Рис. 2. Она охватывает различные типы углеродистых и низколегированных сталей, вкл. углеродистые 10XX и 1117, низколегир. стали, включая 14XX, (XX указывают содержание С, выраж. в сотых %, от 0.18 до 0.50), 4340, 4620, 4820, 8620 и некоторые др. марки сталей, плюс Cr-Mo стали. Глобальная калибровка - отличное решение, если нужно разделение углеродистых сталей, отличающихся содержанием С 0.1% и более: Ст. 30 от Ст. 40 или Ст. 10 от Ст. 20.

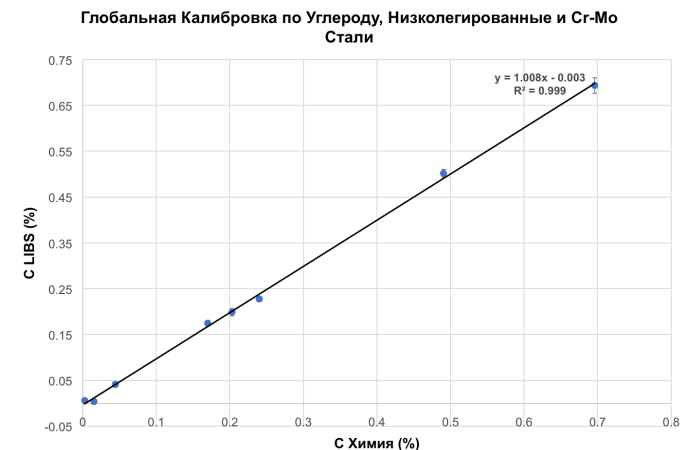


Рис. 2

### Калибровка на подтипы Углеродистой Стали, когда применять?

Для более точной сортировки углеродистых сталей, отличающихся содержанием 0.05% С или менее, можно ограничить калибровочную кривую и диапазон до группы, включающей только интересующие нас стали. Например, для разделения углеродистых сталей: Ст.10, Ст.20, Ст.30 модифицируйте Глобальную калибровку, чтобы она включала углеродистые стали только в этом диапазоне концентраций. Рез-ты такой же глобальной калиб. кривой, ограниченные диапазоном от нуля (чистого железа) до 0.5% показаны на Рис.3. Как видно из графика, с этой типовой калибровкой, с более ограниченным диапазоном, Z 200 обеспечивает надежное разделение интересующих марок углеродистых сталей.

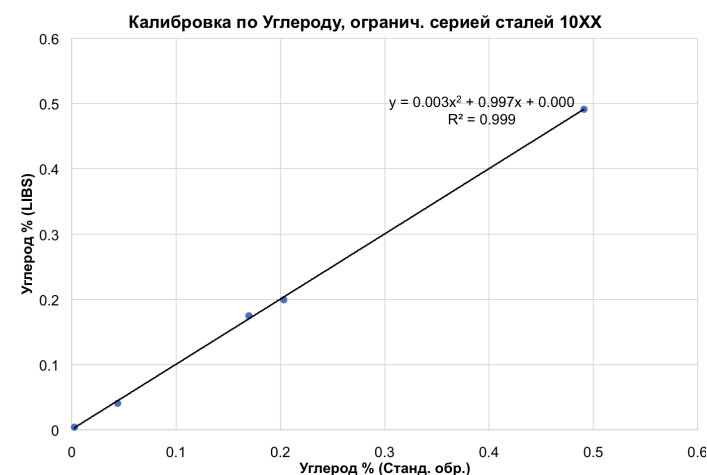


Рис. 3.



## Точность,, Углеродистые Стали, Металлы из реального мира

Часть испытаний нового метода анализа Углерода проводились на реальных образцах для прикладных производственных задач. Здесь представлены рез-ты анализа трубопровода, материал - сталь A108 (0.161% С), предоставлен ведущим НПЗ. Эти компоненты находились в эксплуатации. Пробоподготовка проведена методом, который будет описан ниже, далее обычная процедура анализа с использованием Глобальной калибровки, показанной на Рис.1. Z предлагает метод, определяющий ОБА наиболее важных элемента: Марганца (Mn) и Углерода (C), для большей надежности подтверждения материалов.

Контроль углеродистых сталей в реальном мире проводится с помощью 3-х Замеров в течение 6-ти часов. 1 -ый Замер проводят после прогрева, с повторами через 3 часа и 6 часов. Воспроизводимость для каждого Замера показана в Таб. 4. Эти рез-ты получены без использования типовых калибровок и дрейфт-коррекции между Замерами. При конц. 0.16% С, получена воспроизводимость лучше, чем +/- 0.01%, это доказывает, что углеродистые стали, отличающиеся содержанием 0.05% С и более могут быть легко разделены. Есть небольшой bias результатов, но это решается с помощью Типовых Калибровок или сокращением числа станд. образцов для построения калибр. кривой.

Таб. 4. Повторяемость данных на на углеродистой стали А 108, предоставлено ведущим НПЗ.

Рез-ты С на стали 1016, с повтором в период 8 часов		
Замер 1	Замер 2	Замер 3
0.150	0.162	0.162
0.151	0.161	0.164
0.151	0.160	0.155
0.144	0.151	0.155
0.148	0.135	0.146
<b>Среднее %</b>		
<b>0.149</b>	<b>0.154</b>	<b>0.156</b>
<b>Химия %</b>		
<b>0.161</b>	<b>0.161</b>	<b>0.161</b>

## Метод

Метод требует пробоподготовки специальной машинкой и дисками, затем тестирование на Z-200. Мы рекомендуем ручную шлифмашинку, мощностью >5000 об./мин., с керамическими Al<sub>2</sub>O или ZrO дисками, с зерном мин. 50 grit.



Определения: "тест" - одиночный тест на лазерном анализаторе Z. "результат" - это значение, которое состоит из 3+ «хороших», или принятых программой прибора тестов, автоматически усредненных. Время каждого Теста - 3 сек., а Результата соответственно - 9-15 сек. (зависит от кол-ва усредняемых тестов).

С Z-200 C+ можно работать в ручном режиме или выбрать автонастройки. В ручном режиме выполняется пред-обдув, пред-обжиг и 5 последовательных 3 сек. тестов (по умолчанию для нерж. осн.) или 3 послед. 3 сек. теста (по умолчанию для Fe основы). Каждый тест показан на дисплее вместе с усреднением. Оператор может удалить (прикосновением) один или более тестов из усреднения. Простонажав на курок можно добавить новые тесты. Можно использ. менее 5 тестов, но не менее 3-х необходимо для нерж. стали и Fe основы.

**ТЕСТ** - однократный анализ материала, состоящий из пред-обжига поверхности и спектральных данных из 6 разных точек удара лазера. На Рис. 5 показан тест с 6 прожогами.

**РЕЗУЛЬТАТ** - усредненный рез-т по 5 пригодным тестам. Результат показывает измеренный % C и



Рис. 5

Есть две опции автонастройки теста: отбраковка по высок./низк. значениям и отбраковка по воспроизводимости. Для отбраковки по высок./низк. значениям заключительный рез-т - это среднее из всех принятых тестов, кроме самых высокого и низкого знач. по C. Такой режим потребует не менее. 5 тестов. *Примечание: SciAps разрабатывает другие методы отбора (отбраковки) тестов на основе рекомендаций своих Покупателей.*

Для отбраковки по воспроизводимости Z передвигает лазер во время теста в 6 дискретных позиций. Спектральные данные собираются за 0.5 сек в каждой точке. ПЛМ типа FPGA и процессор Андроид анализируют спектральные данные и сравнивают интенсивности Углерода,

полученные из 6 точек. Z отбраковывает тест, если стандартное отклонение коэффициента интенсивности углерода превышает границы предустановленного Пользователем. Программа предложит продолжать тесты до тех пор, пока не будет получено 5 хороших тестов (для нержавеющей) или 3 теста (для железа). Для менее опытного Оператора, особенно в отношении пробоподготовки, требуемой для хорошего анализа C, автоматическая установка по отбраковке - отличная функция. Чем лучше пробоподготовка тем меньше тестов будет отклонено.

Отбраковка тестов по воспроизводимости - критерий, используемый в анализаторе Углерода Z SciAps - это превосходная функция для подтверждения правильности пробоподготовки.

Отклонение по воспроизводимости - это преимущество дискретности лазерных импульсов, применяемых технологией LIBS. Лазер стреляет в нескольких местах и дает коэффициенты интенсивности в шести различных, дискретных точках.

Искровые OES не могут предложить эту функцию, т. к. искра прожигает в одном месте - большого диаметра "точке", а не в 6-ти послед. точках.

## Типовые Калибровки - Теперь Возможны!

Благодаря рекомендациям наших первых Пользователей, мы добавили опции Типовой калибровки и Калибровки по одной точке в программу Z. Также как с OES, если нужна более высокая точность для известных материалов (304L, 316L и пр.), можно измерить представительный станд. обр-ц несколько раз, ввести химию, построить калибровку и применять ее для подтверждения марок на партиях схожих материалов.

## Заключение

SciAps Z 200 и Z 300 - портативные лазерные LIBS анализаторы, обеспечивающие определение Углерода в углеродистых и легированных сталях. Метод требует зачистки специальной шлифмашинкой с последующим 15 сек (типично) тестом на анализаторе Z с серии. Время анализа включает пред-обжиг и обдув аргоном. При правильной пробоподготовке Z надежно различает Тщательная пробоподготовка и продувка аргоном - критически важные факторы для анализе Углерода с портативными LIBS.

[www.sciaps.com](http://www.sciaps.com)  
[www.sciaps-russia.ru](http://www.sciaps-russia.ru)  
тел 8 499 350 6650  
[info@sciaps-russia.com](mailto:info@sciaps-russia.com)