

Э.Н.Северин, Ю.М.Буравлев

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ В СЕРЫХ ЧУГУНАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Предложена методика анализа серых чугунов на марганец, кремний и магний, использующая при атомно-эмиссионной спектроскопии съемку спектров в искровом режиме с тремя цугами за полупериод из трех точек образца. Методика позволяет снизить общее время, затрачиваемое на съемку спектров одного образца, с 22, до 10,5 мин.

Современное состояние вопроса. На ряде металлургических заводов Украины отливка сменных литых деталей сталеразливочного производства, особенно изложниц, производится из чугуна с шаровидной формой графита. В последние годы проведено много исследований по применению магниевого чугуна для изложниц с целью совершенствования технологического процесса их изготовления, повышения стойкости и сокращения расхода. Установлено, что чугун с шаровидным графитом обладает рядом свойств, надлежащее использование которых позволит значительно улучшить качество изложниц. Обработка чугуна магнием улучшает его физико-механические свойства вследствие изменения формы графита и металлической основы.

Значительный вклад в мировом масштабе в исследования по усовершенствованию и разработке новых способов введения магния в расплавленный чугун, изготовлению крупных изложниц для больших слитков внес коллектив ученых Института черной металлургии под руководством Вороновой Н.А. [1]. Эти исследования подтвердили оптимальную концентрацию магния, вводимого в расплавленный чугун для получения шаровидной формы графита. Эта концентрация составляет 0,04–0,08%, причем точность определения концентрации магния должна быть не хуже 10% относительных.

Химические методы определения магния в чугунах чрезвычайно трудоемки и требуют больших затрат времени. Поэтому более предпочтительными оказались здесь общепринятая методика одновременного спектрального определения массовой доли магния, кремния и марганца в белых чугунах с искровым возбуждением спектра посредством генератора ИГ-2, сила тока которого отрегулирована на устойчивый один стабильный пробой за полупериод питающего тока. Подставной электрод из электролитической меди заточен на усеченный конус с площадкой диаметром 1–2 мм. Методика обеспечивает точность определения марганца и кремния $\pm 3\%$, а магния – $\pm 2\text{--}6\%$. Длительный опыт применения данной методики к анализу серых чугунов показал, что требуемой точности определения массовой доли магния она не обеспечивает.

Следует отметить, что методики, основанные на возбуждении спектра конденсированной искрой, обеспечивают необходимую точность при анализе только белых чугунов. Анализ же магния в серых чугунах, выполняемый по этим методикам требуемой точности не обеспечивает.

Цель настоящей работы заключалась в нахождении путей оптимизации метрологических характеристик определения массовой доли магния в серых чугунах.

Методика исследования. Задача решалась с широким применением современных методов математической статистики. Как известно [2], основной независимой случайной переменной в спектрографических методах количественного анализа является аналитический сигнал – разность почернений ΔS аналитической пары спектральных линий. С целью сопоставления результатов в работе статистическое поведение аналитических сигналов изучалось для кремния, марганца и магния.

Из характера случайности аналитического сигнала следует, что он должен подчиняться закону нормального распределения. Только при этом условии к совокупности измеренных аналитических сигналов ΔS_i можно применять известные приемы математической статистики, основанные на использовании дисперсии $\sigma^2_{\Delta S}$. Поэтому предварительным этапом данной работы было определение оптимального режима работы искрового генератора ИГ–3 по кривым обыскривания с последующим выяснением вида кривой распределения данной дисперсии.

Изложение основных материалов исследования. Получение кривых обыскривания выполнено в стандартных условиях режима генератора с одним цугом за полупериод. При этом установлено, что для магния в серых чугунах время обыскривания равно приблизительно 5 мин, для марганца и кремния – 1 мин, причем если для двух последних элементов кривые обыскривания имеют более или менее выраженный монотонный характер, то кривые для магния характеризуются в общем резкой немонотонностью. Такое неравномерное поступление магния в излучающее облако разряда можно объяснить неравномерностью распределения данного элемента по объему образца в виде зерен различной величины.

Для белых чугунов время обыскривания для всех трех контролируемых элементов оказалось одинаковым и равным 1 мин.

С целью уменьшения времени обыскривания при анализе магния был опробован режим генератора ИГ–3 с тремя цугами за полупериод, что достигалось в основном соответствующим увеличением силы тока генератора. Время обыскривания для магния при этом сократилось до 2 мин, но резкие случайные выбросы нарушали монотонность хода кривой даже на горизонтальном ее участке.

Согласно общепринятым правилам проведения спектрографического анализа аналитическая пара спектральных линий должна удовлетворять условию гомологичности. Это означает, что каждая из линий пары должна в равной степени отзываться на любое изменение условий, опреде-

ляющих ее интенсивность. Со статистической точки зрения это сводится к тому, что дисперсия почернения S_1 аналитической линии и почернения S_2 линии сравнения должны быть равными.

Соответствующий математический анализ получает наглядное геометрическое воплощение в известном методе корреляционных эллипсов [3], которые строятся в координатах S_1, S_2 .

Исходя из различного поведения кривых обыскривания для магния с одной стороны и для других анализируемых элементов – с другой, можно предположить, что и эллипсы рассеяния для них будут существенно различаться. Такие эллипсы были построены по результатам специально снятых спектров и приведены на рис.1 (1–3). Из рисунков видно, что для марганца и кремния угол наклона большой полуоси эллипса ($45^{\circ}13'$ и $47^{\circ}42'$ соответственно) близки к 45° . Это указывает на гомологичность данных аналитических пар. Для магния же угол наклона ($76^{\circ}57'$) значительно отличается от 45° , при этом дисперсия почернений аналитической линии значимо больше дисперсии почернений линии сравнения. Отсюда однозначно вытекает вывод, что аналитическая пара для определения магния в серых чугунах явно негомологична.

Может оказаться, что при анализе белых чугунов наклон большой полуоси эллипса рассеяния будет иной. Для выяснения этого вопроса была снята соответствующая серия спектров белого чугуна. Полученный эллипс представлен на рис.1(4). Угол наклона его большой полуоси равен $44^{\circ}46'$, что практически означает равенство его углу в 45° . Следовательно, данная пара линий в белых чугунах имеет явно гомологичный характер.

При изучении полученных данных обращает также на себя внимание большое значение дисперсии разности почернений, полученное для магния в серых чугунах, что указывает на особенный характер поведения аналитической линии магния в сером чугуне.

Наиболее вероятной причиной всех отмеченных аномалий поведения аналитической линии магния может быть неоднородность его распределения в объеме металла.

Для определения вида распределения переменной спектры типичного образца серого чугуна снимались в тех же условиях со временем экспозиции 30с на одной пластинке 375 раз, для чего пластинка делилась с применением специальной системы экранов на пять частей со съемкой на каждой части 80 спектров. Аналитические пары линий магния, марганца и кремния микрофотометрировались, бракованные спектры (царапины, загрязнения и т.п.) исключались из дальнейшего рассмотрения.

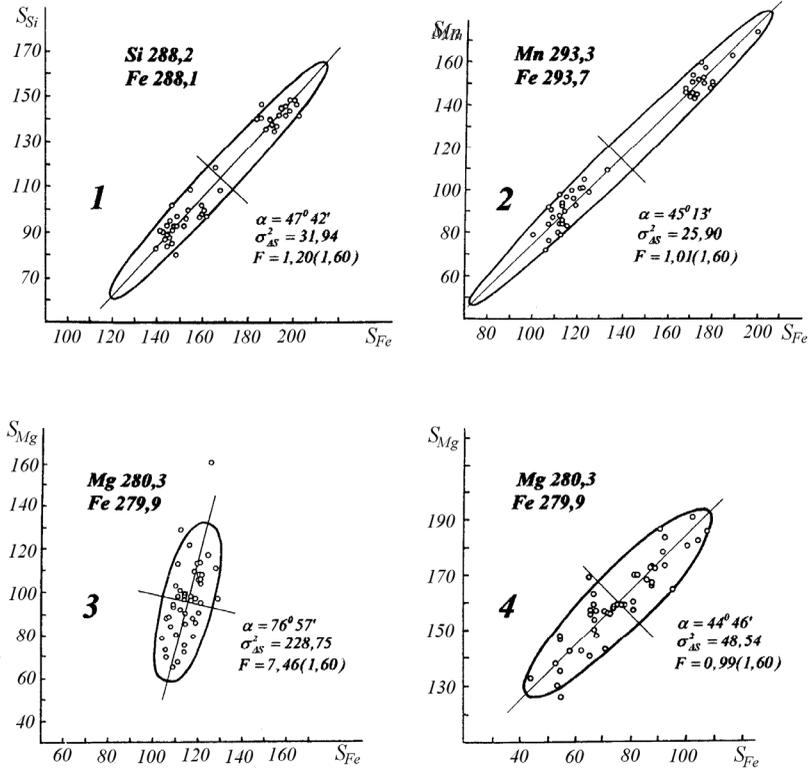


Рис. 1. Корреляционные эллипсы для 1, 2, 3, – кремния, марганца и магния в серых чугунах и 4 – для магния в белых чугунах.

Естественно предположить, что различия почернений подчиняются нормальному распределению Гаусса [4]. Соответствующая математическая обработка полученных трех массивов ΔS производилась по методу моментов [4] с шириной интервала для кремния и марганца 0,3, а для магния – 0,5 единиц почернения. Результаты обработки представлены в табл.1.

Вычисленные параметры позволяют построить соответствующие кривые распределения Гаусса $\Psi \Delta S$, которые совместно с соответствующими эмпирическими кривыми зависимости частоты ω от ΔS приведены на рис.2 и 3. Уже визуальный анализ полученных кривых показывает, что для марганца и кремния имеет место хорошее совпадение экспериментальной кривой с теоретической. К этому же выводу приводит оценка значимости различия между эмпирическим и теоретическим распределениями, проведенная посредством критерия согласия χ^2 , приведенного в табл.1.

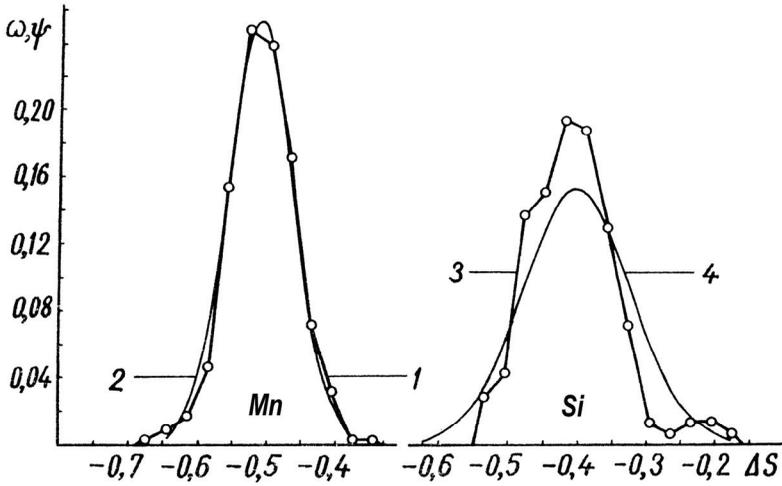


Рис.2. Эмпирические (1, 3) и теоретические (2, 4) кривые распределения аналитического сигнала для марганца и кремния.

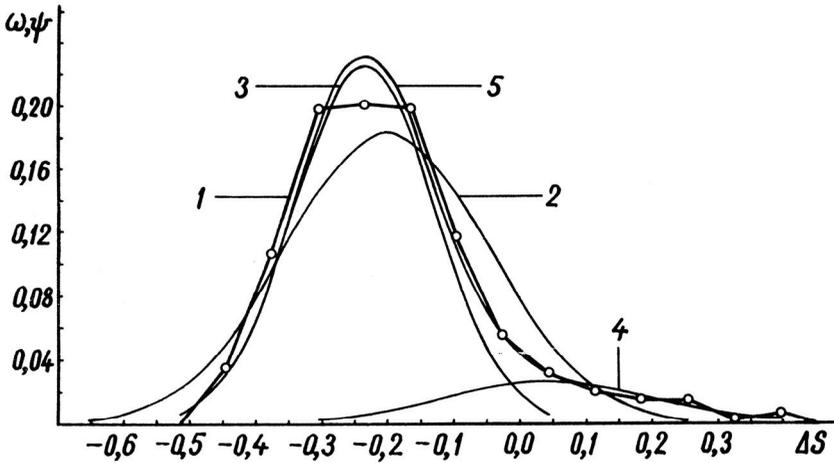


Рис. 3. Статистическое распределение аналитического сигнала для магния в серых чугунах: 1 – полученное экспериментально; 2 – его представление кривой Гаусса; 3 – распределение по металлу; 4 – распределение по зернам графита; 5 – суперпозиция.

Таблица 1. Параметры нормального распределения.

Параметр	Mg	Mn	Si
N	344	139	345
ΔS	-0,20	-0,40	-0,51
$\sigma_{\Delta S}$	0,153	0,078	0,047
χ^2	26,22	12,32	5,46
f	6	7	5
χ^2_0	12,59	14,07	11,07

Что же касается магния, то для него полученная эмпирическая кривая имеет отчетливо асимметричный вид (показатель асимметрии $A = 1,07$) и, как следует из той же таблицы, существенно отлична от теоретической кривой Гаусса.

Можно предположить, что для магния имеет место асимметричное распределение. Из числа таких распределений укажем на распределение Максвелла и Пуассона [4].

Как известно, распределение Максвелла характеризуется параметром распределения α . Если известно среднее значение переменной ΔS , то параметр α можно определить по приближенной формуле

$$\alpha = \frac{1}{2} \sqrt{\pi/2} \cdot \Delta S \quad (1)$$

Затем для проверки соответствия эмпирических данных закону распределения Максвелла можно подставить полученное значение α в формулу

$$\sigma^2_{\Delta S} = 0,45 \alpha^2 \quad (2)$$

Для магния $\Delta S = -0,20$ поэтому $\alpha = \alpha^2 = 0,0156$; $\sigma^2 = 0,45 \times 0,0156 = 0,00702$. Однако экспериментально полученное значение $\sigma^2_{\Delta S} = 0,0241$. Явное несовпадение экспериментального значения дисперсии с теоретической указывает на то, что данное распределение нельзя представить как Максвелловское.

Подобная проверка подчиняемости переменной ΔS для магния распределению Пуассона показала, что теоретический максимум распределения не совпадает с экспериментальным. Вследствие этого и данная попытка была отброшена как несостоятельная.

Может оказаться, что с увеличением ширины интервала данное экспериментальное распределение приблизится к распределению Гаусса или Пуассона. Вычисленные в соответствии с этим критерии согласия дают соответственно значения 26,22 и 15,20, что больше табличного значения 12,59 для числа степеней свободы $f = 6$. Отсюда вытекает следствие, что и в этом случае мы не получаем удовлетворительного результата.

Остается предположить, что здесь имеет место смешанное распределение [5]. Для проверки этого предположения данное распределение ΔS было

разбито на два отдельных распределения, каждое из которых затем проверялось на подчиняемость распределению Гаусса. Соответствующие расчеты показали, что данные распределения характеризуются параметрами, приведенными в табл.2.

Таблица 2. Параметры нормального смешанного распределения.

Параметр	Ψ_1	Ψ_2	φ
N	292	51	343
ΔS	-23,5	4,5	-20,0
$\sigma_{\Delta S}$	10,25	16,00	15,30
χ^2	3,11	1,45	26,22
f	5	5	6
χ^2_0	15,09	15,09	12,59

Как видно из табл.2, распределения Ψ_1 и Ψ_2 по критерию согласия χ^2 можно вполне считать как Гауссовские. Так как общее число 343 измерений разбивается здесь на две части, равные 292 и 51, что весьма точно передается частями 0,85 и 0,15 от единицы, то данное распределение для магния можно представить в виде

$$\varphi = 0,85 \Psi_1 + 0,15 \Psi_2 \quad (3)$$

Установленный здесь смешанный характер распределения для магния подтверждает существование в сером чугуна двух зон с различным содержанием магния. По границам графитовых зерен концентрация магния выше, чем в матричном металле. Следовательно, распределение Ψ_2 соответствует матричному металлу, а распределение Ψ_1 – графитовым зернам. В процессе горения искры происходит послойное испарение матрицы с последовательным и преимущественным выгоранием обогащенных легколетучим магнием зерен графита, что приводит к вышеотмеченной нестабильности кривых обыскривания.

Выше было показано, что при анализе магния разность почернений аналитической пары линий в сильной степени зависит от времени обыскривания и от местоположения пятна обыскривания на поверхности образца при данной установке электродов разряда. В статистическом смысле эти причины выступают как факторы, определяющие дисперсию разности почернений. Так как повышение точности анализа возможно только через уменьшение общей дисперсии, а согласно правилам математической статистики наиболее эффективного ее уменьшения можно достигнуть, устраняя действие прежде всего того фактора который вносит весомый вклад, то возникает вопрос, действие какого фактора из двух данных следует уменьшить или устранить в первую очередь. Ответ на этот вопрос можно получить, произведя дисперсионный анализ с двумя данными факторами [5].

С другой стороны, решение поставленной задачи повышения точности анализа магния в чугуна предполагает получение достоверного среднего результата ΔS по всему образцу, а не частных средних ΔS_1 и ΔS_2 по отдельным его зонам. Поэтому эмпирическое распределение в дальнейшем целесообразно представлять в виде нормального распределения Ψ_0 , имеющего с эмпирическим общее среднее $\Delta S_{\text{ср}}$.

Нестабильный характер кривых обыскривания для магния заставляет предположить, что значение дисперсии разности почернений между отдельными участками поверхности (или объема) образца («между точками») сопоставима с дисперсией последовательности спектров, снятых с одного и того же участка поверхности («внутри точки»). Для выяснения этого вопроса для каждого элемента по данным специального эксперимента была составлена комбинационная таблица, состоящая из 225 значений измеренных разностей почернений, взятых из 15 отдельных точек поверхности (столбцы таблицы), причем с каждой точки без исключения генератора снято по 15 спектров (строки).

Данные полученных таким образом трех таблиц подвергались математической обработке в виде дисперсионного анализа. Его результаты для магния приведены в табл.3.

Таблица 3. Дисперсионный анализ для магния.

Источники дисперсии	$\sigma_{\Delta S}^2$	f	Комп.дисперсии	F	
				Эксп.	Теор.
Между столбцами	0,1303	14	$15\sigma_a^2 + \sigma_b^2$	1,09	1,80
По столбцам	0,0088	210	σ_b^2		
Между точками	0,0081	14	σ_a^2		

Как видно из таблицы, дисперсия по столбцам действительно сопоставима с дисперсией между точками. Об этом убедительно свидетельствует также испытание посредством критерия Фишера F , значения которого приведены в конце таблицы.

Результаты дисперсионного анализа для марганца, выполненные по данным соответствующей комбинационной таблицы, приведены в табл.4. Как следует из этой таблицы, для марганца дисперсии по столбцам и между точками также различаются незначимо. Однако полученное экспериментально значение критерия Фишера близко к пограничному. Это означает, что для ряда образцов можно ожидать значительного различия между дисперсиями, причем дисперсия между точками будет значимо больше дисперсии по столбцам.

Таблица 4. Дисперсионный анализ для марганца.

Источники дисперсии	Дисперсия	f	Комп. дисперсии	F	
				Эксп.	Теор.
Между столбцами	0,0607	14	$15\sigma_a^2 + \sigma_b^2$	1,77	1,80
По столбцам	0,0022	210	σ_b^2		
Между точками	0,0039	14	σ_a^2		

Совершенно аналогичные результаты дисперсионного анализа данных соответствующей таблицы получены и для кремния. Таким образом, результаты дисперсионного двухфакторного анализа для всех трех контролируемых элементов свидетельствуют о том, что при анализе серых чугунов дисперсия разности почернений по точкам не отличается значительно от дисперсии внутри точек. Отсюда следует вывод, что улучшения точности анализа с одинаковым успехом можно достигнуть, увеличивая либо число точек поверхности, с которых снимаются спектры, либо число спектров, снимаемых с каждой точки. Однако с экономической точки зрения первая возможность уступает второй, так как первая сопряжена с дополнительной затратой времени и труда на обыскривание каждой новой точки.

Ввиду вышеотмеченного предельного значения критерия Фишера для марганца при одновременном определении магния и марганца повышения точности определения магния нецелесообразно добиваться только за счет увеличения числа съемок спектров с одной точки. Рациональный выбор соотношения между числом точек и числом спектров, получаемых из одной точки, можно осуществить, зная минимальное число повторений, необходимое для достижения заданной точности анализа.

Основные признаки метода: тип источника возбуждения спектра и его режим, аппаратура и др. – уже определились в процессе исследований, описанных выше. Поэтому окончательная доработка методики сводится к определению минимального числа n повторений регистрации спектров, необходимых для достижения требуемой 10–процентной точности анализа.

Для определения числа n предположим, что требуется определить концентрацию C_0 с относительной точностью $\alpha\%$. Тогда допустимый размах концентраций определится границами

$$C_{1,2} = \frac{C_0}{100} (100 \pm \alpha). \quad (4)$$

В шкале $\lg C$ им будут соответствовать границы $\lg C_1$ и $\lg C_2$, расположенные несимметрично относительно значения $\lg C_0$ ввиду неравенства

$\lg \frac{C_1}{C_0} < \lg \frac{C_0}{C_2}$. Размах $R_{\Delta S}$ разности почернений, соответствующий размаху $R_{\lg C}$ логарифма концентрации, можно найти из соотношения

$$a = \frac{R_{\Delta S}}{R_{\lg C}}, \quad (5)$$

где a – наклон градуировочного графика. Ввиду упомянутой несимметричности в качестве $R_{\lg C}$ следует брать удвоенную величину $\lg \frac{C_0}{C_2}$. По этому

$$R_{\Delta S} = 2a \lg \frac{100}{100 - \alpha}. \quad (6)$$

Согласно теории нормального распределения [2], с вероятностью 95% все экспериментальные значения ΔS не выходят за пределы интервала с границами $\pm 2\sigma_{\Delta S}$, где $\sigma_{\Delta S}^2$ – дисперсия разности почернений, которая рассматривается здесь как дисперсия среднего из n измерений. Поэтому

$$R_{\Delta S} = 4\sigma_{\Delta S}. \quad (7)$$

Если оценка значения генеральной дисперсии равна σ_0^2 , то

$$\sigma_{\Delta S}^2 = \frac{\sigma_0^2}{n}, \quad (8)$$

откуда

$$n = \frac{4\sigma_0^2}{\left(a \lg \frac{100}{100 - \alpha}\right)^2}. \quad (9)$$

Согласно данным табл.3, для магния $\sigma_0^2 = \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + 0,0169$. По формуле (9) получаем, что для обеспечения 10–процентной точности анализа число повторений должно быть не меньше $n = 8$.

На основании вышеизложенного предлагаемая методика анализа серых чугунов на марганец, кремний и магний предполагает съемку спектров в искровом режиме с тремя цугами за полупериод из трех точек образца, причем из каждой точки после двухминутного времени обсыхания производятся три последовательных экспозиции длительностью 30с каждая без выключения генератора.

Таким образом при $n=9$ общее время, заточиваемое на съемку спектров одного образца, равно 10,5мин, тогда как при обычном способе на это потребовалось бы 22,5мин.

1. *Литейное* производство / Н.А.Воронова и др.– 1969.– № 7.– С.5.
2. *Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1980. – 320 с.
3. *Северин Э.Н.* Некоторые возможности фотографической фотометрии спектральных линий. Дисс. канд. физ.–мат.наук: 01.044. Оптика. – Днепропетровск. 1971. – 135 с.
4. *Длин А.М.* Математическая статистика в технике. – М.: Советская наука, 1958.– 442 с.
5. *Hald A.* Statistical Theory with Engineering Applications. N.Y.: J. Wiley & Sons, Inc.; L.: Chapman & Hall, Ltd.–1952 – 783 p.

Статья рекомендована к печати докт.техн.наук, проф. Э.В.Приходько