

## Stanovování nízkých obsahů bóru metodou OES

Eduard Sváty, Třinecké železárny, a.s., e-mail: [eduard.svaty@trz.cz](mailto:eduard.svaty@trz.cz),  
Milan Meloun, Univerzita Pardubice, e-mail: [milan.meloun@upce.cz](mailto:milan.meloun@upce.cz)

### Abstract: **Determination of low content of boron by OES**

Třinecké železárny (Trinec Steel Works) produces a wide range of low alloyed boron steel grades suitable for heat treatment. Addition of small amount of boron improves drawing ability of steel wires. Determination of low boron concentration in steel by OES was developed in our laboratory. Valid calibration model (MVR program) was calculated using statistic software QC.Expert2.5. Another calibration model was calculated by QCE. The statistical characteristics of both models were compared. The results were compared using pair tests. The models gave significant differences in measured data. The QCE model was significantly better in most of these characteristics. Both calibration models were then validated. Another possibility to evaluate different models is program ANOVA.

### 1 Využití bóru při výrobě hutních výrobků

Třinecké železárny, a. s. rozšiřují v současné době svůj již tak početný sortiment vyráběných ocelí o skupinu nízkolegovaných borových ocelí vhodných k tepelnému zušlechťování. Z ekonomického hlediska je pro tepelné zpracování ocele považován za nejvhodnější prvek bór, který zvyšuje prokalitelnost. Po ohřevu daného výrobku na 850 – 1050 stupňů Celsia (podle chemického složení) získáme austenitickou strukturu, která je charakterizována požadovaným zvýšením tvrdosti, pevnosti, ale rovněž nežádoucím zvýšením křehkosti. Následným zakalením docílíme u daného výrobku martenzitickou strukturu, která do určité míry eliminuje tento nežádoucí jev a zvyšuje jeho pružnost.

Takzvané borové oceli (nízkolegované) jsou rozděleny do dvou základních skupin:

- **vysokopevnostní ocele** (EN 10 083/3), jež jsou využívány v různých odvětvích průmyslu
- **šroubárenské ocele** (EN 10263/4), jež jsou využívány jako součástky pro vysokopevnostní spojovací díly a pro velmi náročné konstrukční prvky ve stavebnictví.

U borových ocelí vyráběných v Třineckých železárnách je obsah bóru definován příslušnými mezinárodními normami v rozsahu od 0,0008 – 0,0060 %. Nejběžněji vyráběné jakosti obsahují 20 až 40 ppm. Vyšší obsah bóru (nad 60 ppm) je doprovázen segregací bóru na hranici zrn, což může předznamenávat určité problémy s kvantitativní spektrální analýzou.

Další významnou skupinou borových ocelí vyráběných v našem podniku jsou nízkouhlikaté dráty, u kterých dochází při mikrolegování bórem k požadovanému zvýšení tažnosti. Tyto nízkouhlikaté dráty lze při správně zvolené technologii snadno zpracovávat. Drát průměru 5,5 mm lze táhnout až do průměru 0,6 mm. Přítomnost bóru v ocelích je žádoucí rovněž z hlediska eliminace procesu stárnutí ocele. Bór váže v ocelích dusík, který se postupně vylučuje ve formě nitridů, což vyvolává samotný proces stárnutí. V přítomnosti bóru však dochází k tvorbě boridu dusíku. Nutnou podmínkou pro zamezení stárnutí ocele je vyvážené

množství dusíku a bóru, které by mělo být v optimálním poměru a to 1:1,3 (rozmezí 30 až 100ppm).

Z výše uvedených důvodů vyplývá, že o borové oceli je v současné době u našich zákazníků značný zájem, který pravděpodobně potrvá nebo se v budoucnu ještě zvětší. V souladu s těmito skutečnostmi neustále rostou, jak ze strany technologie a výzkumu, tak i ze strany provozů, požadavky na kvantitativní stanovování bóru ve stále větším počtu značek ocelí.

## **2 Tvorba vhodného kalibračního modelu**

Zkušebny a laboratoře reagovaly z vlastní iniciativy na stále častěji se vyskytující požadavky na zabezpečení kvantitativního stanovování bóru v nízkolegovaných ocelích. V odborné skupině TZs – Servis zkušeben a laboratoří, která odpovídá kromě jiného za kalibraci kvantometrů, byly vybrány k tomuto účelu vhodné sady certifikovaných referenčních materiálů a následně ověřena možnost stanovování takto nízkých obsahů bóru metodou optické spektrální analýzy.

Pro řešení tohoto úkolu bylo k dispozici pět sad certifikovaných referenčních materiálů od různých výrobců (BS456/1 - BS4560/1, NCS2181 – NCS2185, CA1A – CA5A, CKD181 – CKD189 a NIST1761 – NIST171767). Pomocí moderních statistických metod a postupů jsme hledali stabilní kalibrační model, který by spolehlivě a přesně predikoval koncentrace bóru ve velmi nízkých koncentracích (10 ppm a výše). Ke stávajícímu platnému modelu zpracovanému pomocí uživatelského programu MVR dodanému jako nadstavba software WINOE byly spočítány profesionálním statistickým softwarem QC.Expert2.5 další kalibrační model.

Program MVR je morálně zastaralý statistický software, pomocí kterého lze poměrně zdoluhavým a málo efektivním způsobem řešit problematiku tvorby kalibračního modelu. Práce s tímto programem vyžaduje určitou zkušenost a delší praxi zejména pro omezené množství různých statistických charakteristik a dalších potřebných informací, které uživatel potřebuje k řešení a na základě kterých volí další postup analýzy. Výstupem programu MVR je protokol jehož obsahem je vektor atestovaných koncentrací použitých CRM, jejich naměřených intenzit včetně všech identifikačních znaků. Dále je to koncentrace predikovaná kalibračním modelem, vektor klasických reziduí a odhad směrodatné odchylky reziduí.

Statistický software QC.Expert2.5 je produkt, který je výkonný a nabízí několik možností k optimálnímu řešení kalibračního modelu. Modul kalibrace je určen ke konstrukci jednoduchých lineárních, kvadratických resp. kubických modelů s volitelným množstvím uzlových bodů. Modul lineární regrese je používán pro konstrukci, odhad parametrů a statistickou analýzu libovolného obecného lineárního regresního modelu. Umožňuje provádět rozsáhlou regresní diagnostiku zaměřenou na ověření kvality dat a splnění základních předpokladů MNČ. Je generována řada diagnostických grafů podporujících správné řešení regresního tripletu.

Další modul, který lze použít k řešení našeho problému je modul nelineární regrese. Tento modul používá k optimalizaci regresních parametrů spolehlivě a efektivní metodu MINOPT. Výstupní protokol tvoří vybrané statistické charakteristiky a značný objem podpůrných informací, které usnadňují konstrukci spolehlivého a stabilního kalibračního modelu.

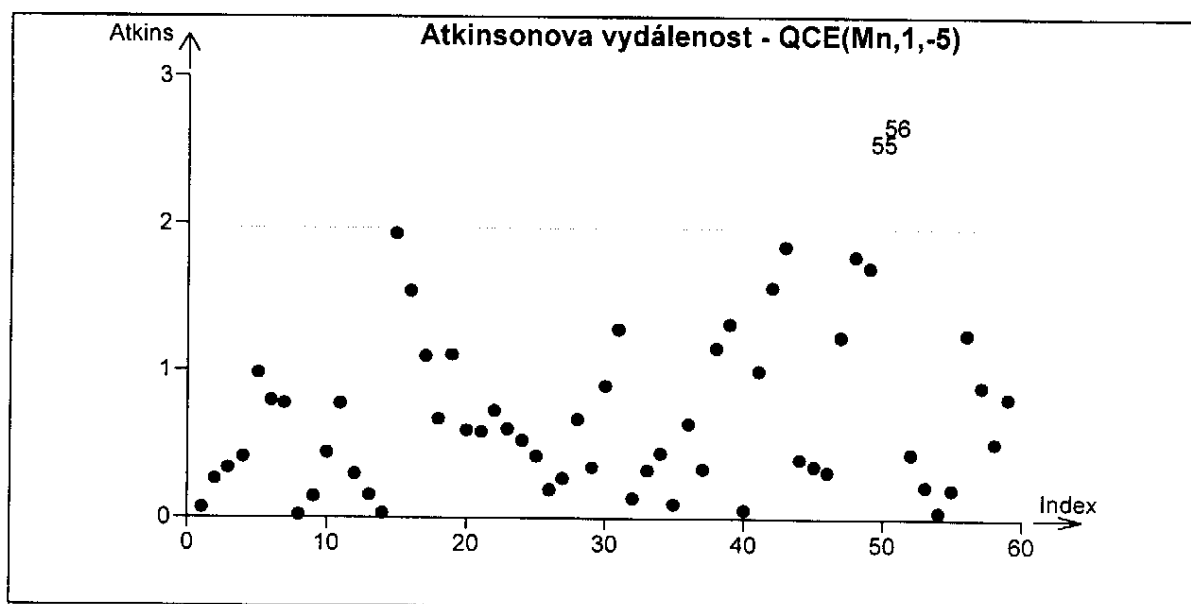
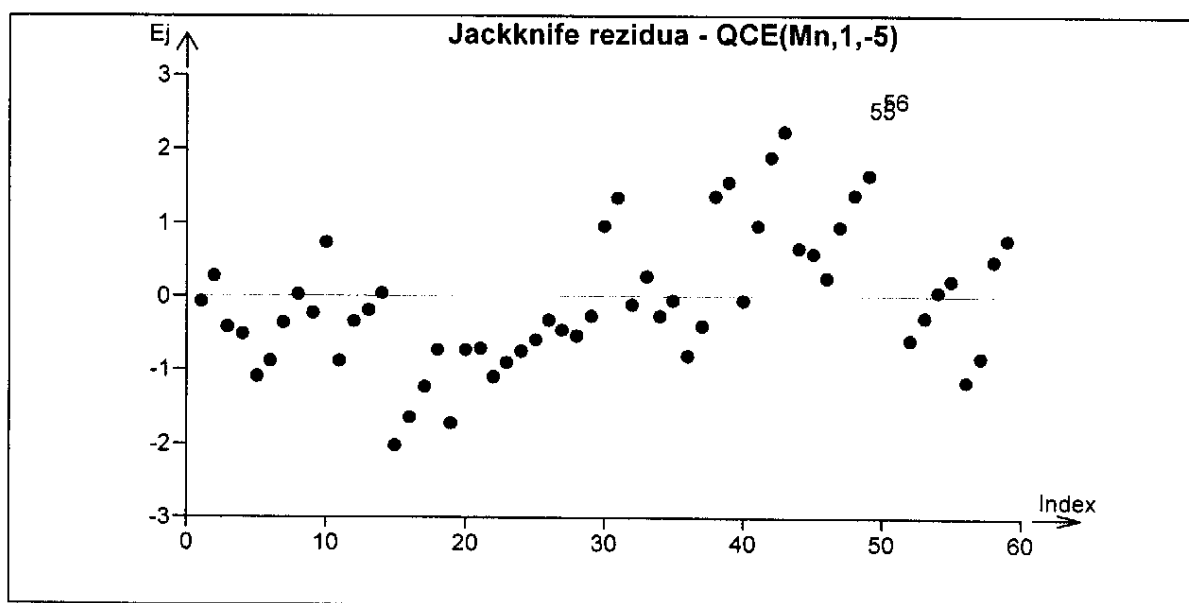
Zkrácený protokol z modulu NELINEÁRNÍ REGRESE:

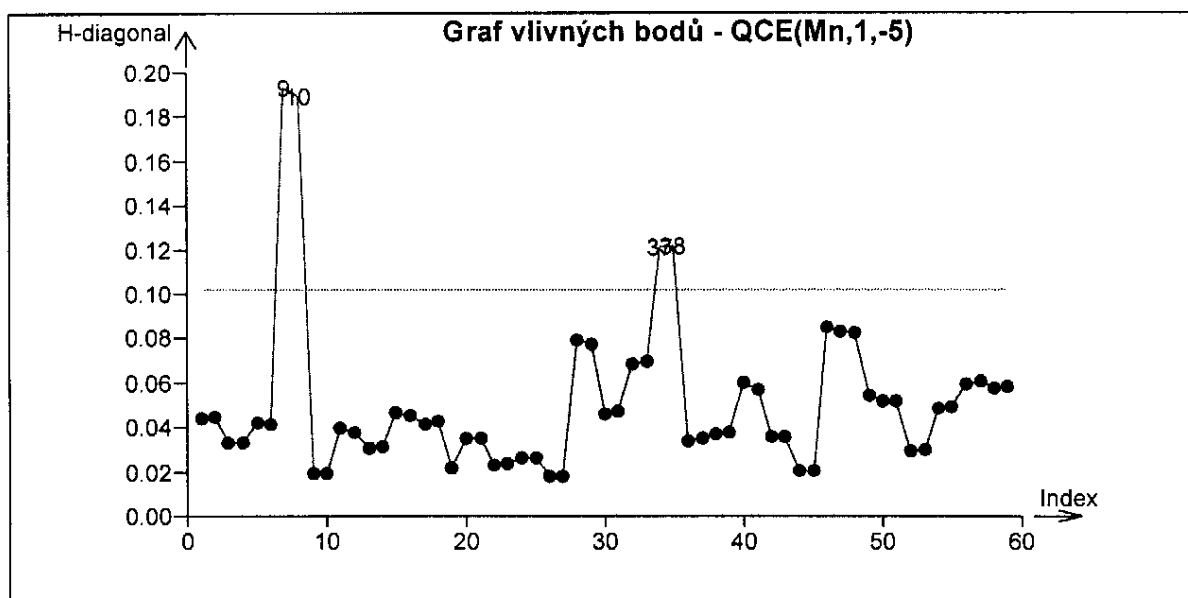
<b>Název úlohy :</b>	<b>QCE (CH)</b>	QCE(Mn,1,-5)		
<b>Metoda optimalizace :</b>	Gauss-Newton			
<b>Model :</b>	[C_B] ~ (p1+p2*[P1]+p4*[P3])			
<b>Počáteční hodnoty parametrů :</b>				
P1	-0,001508549			
P2	0,050233456			
P4	0,000216911			
<b>Odhady parametrů</b>	<b>Parametr</b>	<b>Směr. odchylka</b>	<b>Dolní mez</b>	<b>Horní mez</b>
P1	-0,001475514	7,32E-05	-0,001622112	-0,001328916
P2	0,049639182	0,000656439	0,048324176	0,050954188
P4	0,00022285	5,11E-05	0,000120536	0,000325164
<b>Korelační matice parametrů :</b>		<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P4</b>
	P1	1	-0,661896767	-0,587181308
	P2	-0,661896767	1	-0,049490079
	P4	-0,587181308	-0,049490079	1
<b>Statistické charakteristiky regrese</b>				
Vícenásobný korel. koef. R :	0,995193991			
Koeficient determinace R <sup>2</sup> :	0,99041108			
Predikovaný korel. koef. Rp :	0,989489914			
Stř. kvadrat. chyba predikce MEP :	5,81E-08			
Akaikeho informační kritérium :	-982,4589622			
<b>Reziduální součet čtverců :</b>	3,13E-06			
Průměr absolutních reziduí :	1,82E-04			
Reziduální směr. odchylka :	0,000142305			
Reziduální rozptyl :	5,58E-08			
Šikmost reziduí :	0,391182083			
Špičatost reziduí :	2,990887303			
<b>Cook-Weisbergův test heteroskedasticity</b>				
Hodnota kritéria CW :	1,701453586			
Kvantil Chi <sup>2</sup> (1-alfa,1) :	3,841458829			
<b>Závěr :</b>	Rezidua vykazují homoskedasticitu.			
<b>Jarque-Berrův test normality</b>				
Hodnota kritéria JB :	3,846827961			
Kvantil Chi <sup>2</sup> (1-alfa,2) :	5,991464547			
<b>Závěr :</b>	Rezidua mají normální rozdělení.			
<b>Waldův test autokorelace</b>				
Hodnota kritéria WA :	35,80399069			
Kvantil Chi <sup>2</sup> (1-alfa,1) :	3,841458829			
<b>Závěr :</b>	Autokorelace je významná			
<b>Znaménkový test reziduí</b>				
Hodnota kritéria Sg :	2,443620799			
Kvantil N(1-alfa/2) :	1,959963999			
Pravděpodobnost :	0,014540701			
<b>Závěr :</b>	V reziduích je trend!			

Při řešení nového kalibračního modelu jsme použili původně naměřená, která byla použita při tvorbě platného kalibračního modelu pro stanovení nízkých obsahů bórů. Konstrukci regresního modelu jsme prováděli v modulu NELINEÁRNÍ REGRESE. Výsledkem byla tvorba dvou základních kalibračních modelů s označením QCE a MVR včetně vybraných statistických parametrů charakterizujících v rámci možností jejich správnost, spolehlivost, přesnost, stabilitu atd.. Chybějící údaje platného kalibračního modelu bóru pro potřeby porovnání obou modelů jsme získali použitím software QC.Expert2.5 (modul nelineární

regrese). Navíc byly zpracovány další dva kalibrační modely s označením FOTO a OES (podle metody stanovení bóru uvedených výrobcem v příslušných atestech).

Platný kalibrační model vypočtený pomocí programu MVR, u kterého chyběly doplňující informace, jsme pro tyto účely definovali v modulu NELINEÁRNÍ REGRESE. Jako počáteční odhady parametrů jsme zadali vypočtené koeficienty kalibrační křivky a tímto způsobem jsme získali chybějící údaje, které nám umožnily porovnat a vyhodnotit oba kalibrační modely (včetně dalších dvou). Kromě protokolu je uživateli k dispozici řada užitečných diagnostických grafů, která usnadňují zejména analýzu reziduí a identifikaci vlivných bodů. Jsou to například graf Jackknife reziduí, Atkinsonova vzdálenost nebo graf vlivných bodů.





Po vyhodnocení všech získaných informací (protokoly, vybrané diagnostiky) bylo prokázáno, že kalibrační model QCE (modul Nelineární regrese) byl v rozhodujících parametrech lepší než model MVR vypočítaný standardním programem.

Tvary všech kalibračních modelů:

- |         |  |                              |
|---------|--|------------------------------|
| 1) MRV  | $[C\_B] \sim (p1+p2*[P1]+p3*[P2]+p4*[P3])$         | - 2. stupeň, ovlivnění Mn    |
| 2) QCE  | $[C\_B] \sim (p1+p2*[P1]+p4*[P3])$                 | - 1. stupeň, ovlivnění Mn    |
| 3) FOTO | $[C\_B] \sim (p1+p2*[P1]+p3*[P2])$                 | - 2. stupeň, bez ovlivnění   |
| 4) OES  | $[C\_B] \sim (p1+p2*[P1]+p3*[P2]+p4*[P3]+p5*[P4])$ | - 2. stupeň, ovlivnění Mn, S |

Hodnoty jejich parametrů:

MODEL	P1	P2	P3	P4(Mn)	P5(S)
1) MVR	-0,001390	0,048500	0,017340	0,000157	NENÍ
2) QCE	-0,001476	0,049639	NENÍ	0,000223	NENÍ
3) FOTO2	-0,001310	0,048913	NENÍ	NENÍ	NENÍ
4) OES	-0,001293	0,042018	0,036592	0,000169	0,008756

### 3 Validace a její využití

V praxi nejjednodušším a zároveň nejpoužívanějším způsobem ověření platnosti kalibračního modelu je validace. Pro potřeby validace by měly být naměřeny pouze takové certifikované referenční materiály, které nebyly použity ke konstrukci kalibračního modelu. Tento postup je ovšem ekonomicky náročný a neefektivní, proto není v praxi dodržován. Slabou stránkou validace je snadné zmanipulování jejich výsledků účelovým výběrem vhodných certifikovaných referenčních materiálů.

Validaci kalibrační křivky je nutné provádět v celém koncentračním rozsahu, nebo v takovém rozsahu, který je využíván nejčastěji. Po provedení měření jsme získali vektor naměřených koncentrací, který je možné porovnávat se stejně velkým vektorem atestovaných nebo

křivkových hodnot, podle toho chceme-li testovat metodu nebo model. Tímto způsobem jsme získali párová data, která můžeme statisticky vyhodnotit několika způsoby.

Mezi nejpoužívanější způsoby patří statistické testování pomocí párových testů, nebo posuzování významnosti odchylek od atestované nebo křivkové koncentrace (predikované) pomocí lineární regrese. Na ose x (nezávislá proměnná) jsou atestované nebo křivkové koncentrace vybraných CRM a na ose y (závislá proměnná) hodnoty koncentrací získaných z daného kalibračního modelu. Postup řešení je odlišný od standardního řešení v lineární regresi.

V tomto případě definujeme hypotézu, že kalibrační model je platný pouze tehdy, když hodnoty odchylek koncentrací naměřených a atestovaných (křivkové koncentrace) budou statisticky nevýznamné. Cíle lineární regrese není objasnit vztah mezi nastavovanou a měřenou veličinou ani hledání správného modelu včetně odhadů jeho parametrů, ale statisticky prokázat, že vztah mezi oběma vektory je přímkový. Aby platila námi definována hypotéza musí obsahovat intervalový odhad úseku nulu a intervalový odhad směrnice obsahovat jedničku.

Konstrukce obou základních kalibračních modelů s označením MVR a QCE byly rozdílné, proto nebylo možné provádět srovnání ve vícerozměrné statistice. V případě dvou základních modelů jsme provedli statistické testování, kdy jsme použili data naměřená pro potřeby validace. Při porovnávání obou výběrů jsme využili párových testů. Byla definována nulová hypotéza, že rozdíly koncentrací získaných měření vybraných certifikovaných referenčních materiálů na obou kalibračních modelech jsou statisticky nevýznamné. Výsledkem testování bylo zamítnutí nulové hypotézy, což znamená, že oba modely poskytují ve vztahu k přesnosti měření statisticky rozdílné výsledky.

V případě, že bychom potřebovali vyhodnotit i další dva kalibrační modely (FOTO, OES) se stávajícími modely (MVR, QCE) bylo by nutné použít metodu ANOVA jako jednofaktorovou analýzu s předpokládanými pevnými efekty a obecně nevyváženými plány s různým počtem měření.

#### **4 Závěr**

Tvorba vhodného a spolehlivého kalibračního modelu není jednoduchou záležitostí. Neexistuje jednoznačná deterministická metodika pro obecné hodnocení kvality kalibračního modelu. Záleží pouze na uživateli a jeho rozhodnutí o vhodnosti zvoleného řešení pro zamýšlené použití daných výsledků měření. V současné době však existují statistické software, které poskytují velké množství různých charakteristik, parametrů a dalších informací, na jejichž základě má uživatel usnadněnou práci při optimalizaci kalibračního modelu. Bylo prokázáno, že ze stejných dat lze sestavit různé kalibrační modely, které mohou za určitých podmínek poskytovat statisticky rozdílné výsledky.

#### **5 Literatura**

1) Milan Meloun, Jiří Militky – Statistické zpracování experimentálních dat