

Основан в январе 1932 г., Москва
Учредитель: ООО Издательство "ТЕСТ-ЗЛ"

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции:

119991, Москва, ГСП-1,
Ленинский пр-т, 49,
ИМЕТ им. А. А. Байкова, Редакция
журнала "Заводская лаборатория.
Диагностика материалов®".

Тел./факс: (499) 135-62-75,
тел.: (499) 135-96-56

**Внимание! В сети Интернет
представлен новый сайт:**
<http://www.zldm.ru>;
E-mail: zavlabor@imet.ac.ru

Журнал включен в список изданий,
рекомендованных ВАК при защите
докторских диссертаций.

© 2015 ООО Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»,
«Заводская лаборатория.
Диагностика материалов»
Перепечатка материалов журнала «Заводская
лаборатория. Диагностика материалов»
допускается только с письменного
разрешения редакции.
При цитировании ссылка обязательна.



Логотип "Заводская лаборатория. Диагностика материалов®" является зарегистрированной торговой маркой ООО "ТЕСТ-ЗЛ". Все права охраняются законом.

Карпов Ю. А., Болдырев И. В., Барановская В. Б. Аккредитация аналитических лабораторий (прошлое, настоящее, будущее) — ожидания и проблемы	7
Лабусов В. А. Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние	12
Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Забанов Ю. А., Бусько А. Е. Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред	22
Баладина Н. П., Захарова М. Л. Методика современного приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа геологических объектов	29
Малюгин М. С., Гребиновская Л. В. Применение установки «Поток» и анализатора МАЭС при поисковых работах на золото	35
Заякина С. Б., Леснов Ф. П., Аношин Г. Н., Балухтин А. В. Атомно-эмиссионное определение благородных металлов в пробах из гидротерм вблизи вулканов Курильских островов с использованием комплекса «Гранд-Поток»	38
Черевко А. С. Исследование степени нарушения локального термодинамического равновесия в аналитической зоне дугового двухструйного плазмотрона	42
Заксас Н. П., Веряскин А. Ф., Лабусов В. А. Аналитические зоны двухструйной дуговой плазмы: достоинства и ограничения	48
Купцов А. В., Заякина С. Б., Сапрыкин А. И. Изучение распределения температуры и интенсивностей спектральных линий аналитов по высоте плазменного факела дугового двухструйного плазмотрона	52
Гаранин В. Г., Неклюдов О. А. Новые возможности определения примесного состава металлов и порошковых проб с учетом фракционного поступления элементов в дуговую разряд	55
Домбровская М. А., Лисенко Д. Г., Кубрина Е. Д., Казаков А. С., Александров Е. П. Валидация методики спектрального анализа иридия для нанопорошкового металла.	62
Хамдеев М. И., Васильева О. Н., Чистяков В. М., Ерин Е. А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ получаемых в процессе регенерации облученного ядерного топлива фосфатных концентратов продуктов деления и примесей	65
Леухин С. Г., Кочергина Г. Р. Метрологическое обеспечение аттестованных смесей для определения микропримесей	69
Пивоварова О. А., Алексеева Е. А., Васильева Ю. Г. Практика применения спектроаналитического штатива «Кристалл»	72
Сарычева Н. А. Метрологическая оценка результатов спектрального анализа углеродистой стали, выполненного на вакуумных атомно-эмиссионных спектрометрах Polivaс E980 и E983 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250»	75
Гаранин В. Г. Применение спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава металлов и сплавов на основе магния, титана и алюминия	79
Куропятник И. Н. Использование вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава сталей	88
Бокк Д. Н., Лабусов В. А., Зарубин И. А. Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым возбуждением	92
Шабанова Е. В., Зак А. А., Погудина Г. А., Хмелевская И. М., Меньшиков В. И. Использование спектрометра Колибри-2 для определения Na, K, Li и Rb в геохимических объектах	98
Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Бурумов И. Д., Селюнин Д. О. Спектрометр «Павлин» для атомно-эмиссионного спектрального анализа с атомизацией в пламени	105
Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000	108
Зарубин И. А., Лабусов В. А., Бокк Д. Н. Оптимальная система освещения входной щели многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс»	114
Путьмаков А. Н., Пелипасов О. В., Максимов А. Ю., Боровиков В. М., Чернов К. Н. Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов	117
Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петрович Д. В., Семёнов З. В., Панкратов С. В., Ващенко П. В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом»	121
Панкратов С. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В. Автоматическая градуировка спектрометров с анализаторами МАЭС по длинам волн (профилеирование)	128
Семёнов З. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа	135
Дробышев А. И., Савинов С. С. Дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ жидких биопроб с использованием МАЭС	142
Отмахов В. И., Петрова Е. В., Шилова И. В., Батанина А. А., Кускова И. С., Рабцевич Е. С. Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ лекарственных растений	145
Болдова С. С., Путьмаков А. Н., Лабусов В. А., Боровиков В. М., Селюнин Д. О., Бейзель Н. Ф., Гуськова Е. А. О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра с высокой дисперсией и источника непрерывного спектра	148
Ващенко П. В., Болдова С. С., Лабусов В. А. Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения	153
Мелведев Н. С., Путьмаков А. Н., Шаверина А. В., Цыганкова А. Р., Сапрыкин А. И. Снижение пределов обнаружения примесей при анализе высокочистых веществ методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	157

няться для работы в условиях непрерывного производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
2. Сарычева Н. А., Кондрашева М. Е. Модернизация вакуумного эмиссионного спектрометра Polyvac E983 (Hilger Analytical) с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 128 – 134.
3. Сарычева Н. А., Уткин В. В., Лосева Л. А., Кондрашева М. Е. Модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 (Hilger Analytical) с помощью МАЭС и генератора «Шаровая молния-250» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Спектральный анализ высоколегированных сталей / Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 2012. С. 84 – 89.
4. Сарычева Н. А., Карпова Е. А. Определение углерода в чугуне при помощи вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 (Hilger Analytical), модернизированного анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013. С. 118 – 123.
5. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2006. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2007. — 25 с.
6. Спектрометры оптико-эмиссионные моделей ARL 3460, ARL 4460. Методика поверки. Приложение 1 к Руководству по эксплуатации. 2008. С. 53 – 56.

УДК 543.423

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ, ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

© В. Г. Гаранин¹

Статья поступила 26 сентября 2014 г.

Представлены результаты спектрального анализа аэрокосмических сплавов на основе магния, титана и алюминия с применением оптического вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт». Описаны условия анализа и приведены рабочие диапазоны определяемых содержаний.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; магниевые сплавы; титановые сплавы; алюминиевые сплавы; анализатор МАЭС; спектрометр «Гранд-Эксперт».

Оперативное и точное определение состава металлов и сплавов в ходе производства материалов, используемых в авиации и космонавтике, необходимо при контроле качества продукции для этих отраслей. Решение о соответствии сплава производственным требованиям должно быть принято в течение 3 – 5 мин. Задержки ведут к дорогостоящим простоям производственных линий, а ошибка в составе продукции может стать причиной поломки ответственной детали во время эксплуатации самолетов и космических аппаратов.

Одними из распространенных объектов анализа в заводских лабораториях являются сплавы на основе титана, алюминия и магния. Многие предприятия имеют оборудование для проведения анализа широко распространенных алюминиевых сплавов типа АК, АМГ или Д16 по ГОСТ [1 – 4]. Количество лабораторий, проводящих определение состава сплавов на основе магния и титана [5, 6], ограничено предприятиями, производящими (ВСМПО АВИСМА, КУМЗ,

ТМК) и потребляющими (КнААЗ, НАЗ им. Чкалова, Иркутский авиазавод, УУАЗ) соответствующую продукцию, а также научно-исследовательскими лабораториями ВИАМ, ВИЛС, МИСИС, ИМЕТ РАН, ЦНИИ КМ «Прометей» и рядом других [7 – 14].

В работе [7] особо отмечено, что «современная авиационная техника — это техника с многократной и длительной эксплуатацией (30000 – 60000 летных часов). Ее изделия находятся под воздействием циклических нагрузок, температуры и атмосферной среды».

Российские предприятия при изготовлении авиационной техники используют «упрочняемые термической обработкой высокопрочные алюминиевые сплавы системы Al – Zn – Mg – Cu и сплавы средней и повышенной прочности системы Al – Mg – Cu. Они являются конструкционным материалом для обшивки и внутреннего силового набора элементов планера самолета (фюзеляж, крыло, киль и др.). Свариваемые алюминиевые сплавы систем Al – Mn, Al – Mg, Al – Cu, Al – Mg – Li, Al – Mg – Si применяют для изготовления планера, бортовых систем, шасси, лопастей воздушного винта, приборов и элементов внутренней

¹ ООО «ВМК-Оптоэлектроника»; Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: vs@vmk.ru

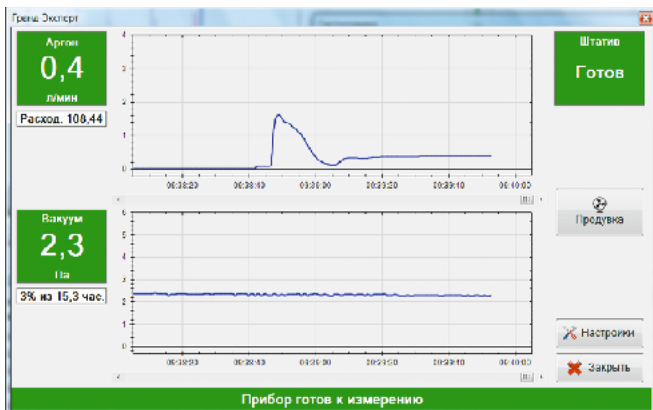


Рис. 1. Окно подпрограммы управления спектрометром «Гранд-Эксперт»

отделки салона» [7]. Подробная информация о применении алюминиевых и титановых сплавов в ответственных деталях современных самолетов представлена в работах [9, 10].

Цель настоящей работы состоит в адаптации существующих методик [3 – 6] прямого спектрального анализа алюминиевых, титановых и магниевых сплавов с высокими содержаниями легирующих примесей (лития, циркония, скандия, церия и других редкоземельных элементов) для спектрометра «Гранд-Эксперт».

Многоканальный спектрометр «Гранд-Эксперт»

Определение обычного набора примесей (Cu, Fe, Ti, Al, Si, Ni, Mn, Mg) в алюминиевых и титановых сплавах с помощью спектрометра «Гранд-Эксперт» было рассмотрено в работах [15, 16]. Основу спектрометра составляют вакуумированный полихроматор высокого разрешения (0,4 нм/мм) с рабочим диапазоном длин волн 170 – 350 нм и воздушный полихроматор среднего разрешения (1,1 нм/мм) с диапазоном 350 – 700 нм.

Вакуумной системой и подачей аргона в искровой штатив спектрометра управляет микропроцессорный блок, который автономно поддерживает вакуум, по командам компьютера включает продувку штатива во время ожидания и экспозиции, а также измеряет давление в вакуумном корпусе и поток аргона через штатив. Для дозированной подачи аргона применяется специальный регулятор массового расхода аргона, откалиброванный для работы в рабочих режимах искрового штатива от 0,2 до 3 л/мин.

Компьютерное управление спектрометром «Гранд-Эксперт» (рис. 1) позволяет задать поток аргона для каждого режима работы (продувки, обжига, экспозиции, ожидания), а также варьировать время перехода из режима ожидания в состояние «сна».

Возможность гибко варьировать параметры работы оборудования позволяет решить задачу анализа разных сплавов с высокой степенью легирования,

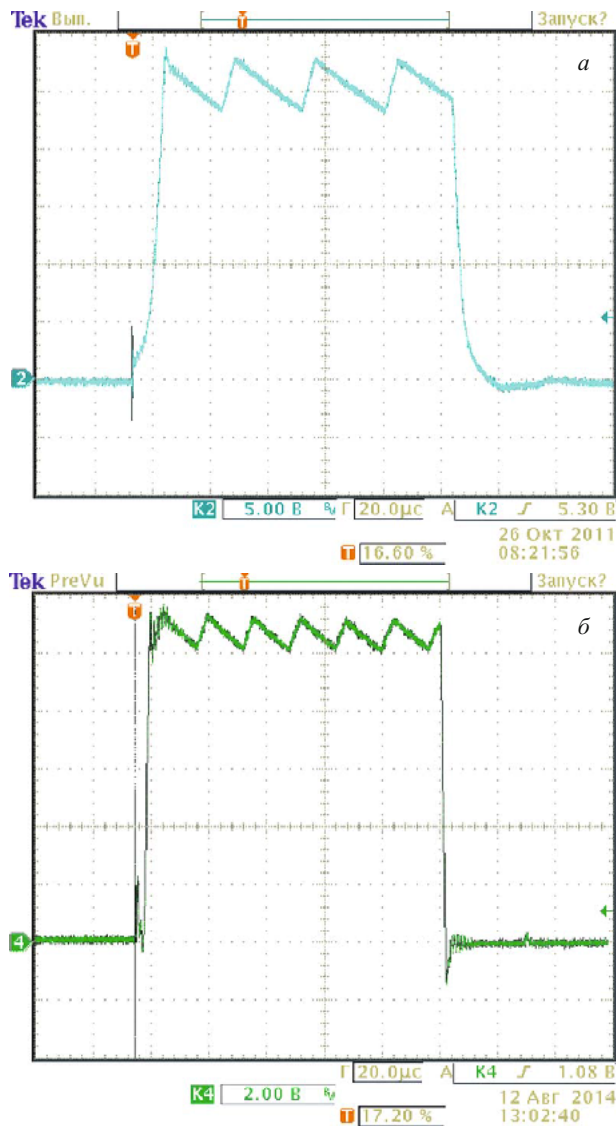


Рис. 2. Осциллограмма искрового импульса в атмосфере аргона для версий генератора ШМ-250А 2011 (а) и 2014 г. (б) в режиме 100 А, 100 мкс

особенно такими придающими жаропрочность анализируемым сплавам элементами, как церий и цирконий, которые обладают большим числом спектральных линий.

Для получения наиболее стабильных результатов генератор «Шаровая молния-250» был усовершенствован путем повышения быстродействия схемы стабилизации искрового импульса в два раза. На рис. 2 приведена осциллограмма искрового импульса в режиме разряда 100 А, 100 мкс для версий генераторов 2011 и 2014 годов. Фронты искрового импульса стали круче, а частота обновления тока увеличилась. Эти улучшения позволили получить хорошую стабильность на более коротких импульсах (рис. 3), снизить расход материала и эрозию поверхности при сохранении качества анализа и обеспечении представительности пробы исследуемого материала.

Параметры прибора и установки времен обжига и экспозиции для анализатора МАЭС и генератора

Таблица 1. Параметры спектрометра для анализа сплавов на основе алюминия, титана, магния

Базовая экспозиция МАЭС	100 мс
Вольфрамовый противозлектрод	6 мм, заточка на угол 90°
Аналитический промежуток вы- ставлен по калибру	3 мм
Подача аргона в режиме продувки	2,0 (Mg), 3,0 (Al, Ti) л/мин
Подача аргона в режиме анализа	1,0 (Mg), 2,0(Al, Ti) л/мин

Режим измерения	Время, с	Режим генератора	Время, с
Для анализа алюминиевых сплавов			
Продувка	6	Пауза	7
Обжиг	14	100 мкс, ток 50 А с частотой 300 Гц	24
1-я экспозиция	10	100 мкс, ток 50 А с частотой 300 Гц	
2-я экспозиция	5	50 мкс, ток 50 А с частотой 200 Гц	100
Для анализа титановых сплавов			
Продувка	5	Пауза	7
Обжиг	9	75 мкс, ток 50 А с частотой 300 Гц	100
Задержка	2		
Экспозиция	10	75 мкс, ток 50 А с частотой 300 Гц	
Для анализа магниевых сплавов			
Продувка	1	Пауза	7
Обжиг	12	80 мкс, ток 100 А с частотой 150 Гц	100
Задержка	2		
Экспозиция	5	80 мкс, ток 100 А с частотой 150 Гц	

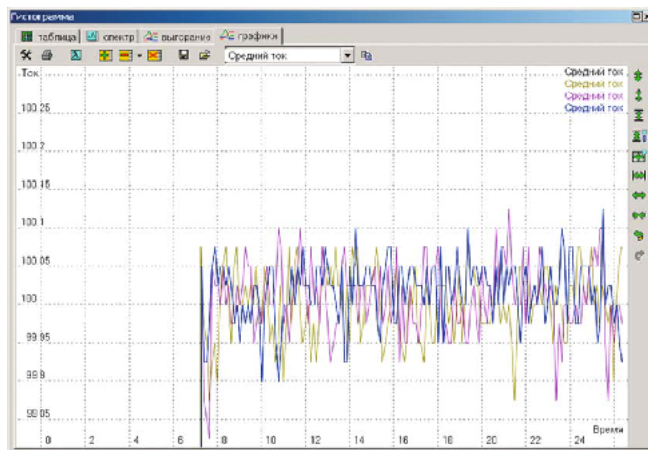


Рис. 3. Запись значений четырех параллельных измерений тока во время экспозиции для генератора ШМ-250А в режиме 150 Гц, 100 А, 80 мкс

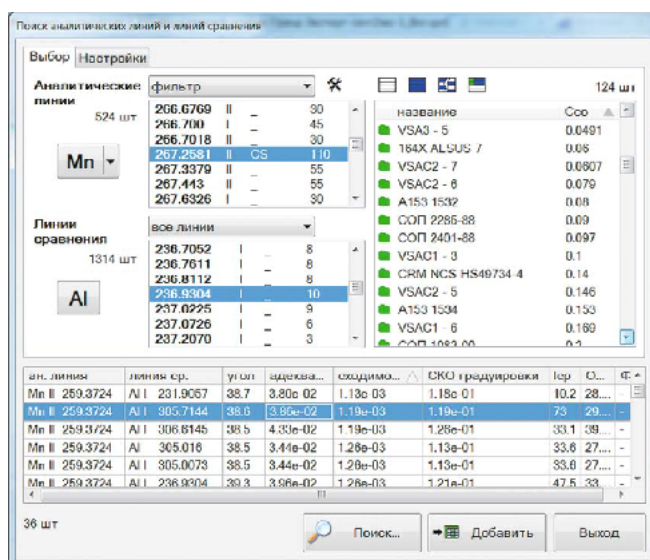


Рис. 4. Окно инструмента «Поиск аналитических линий»

ШМ-250А приведены в табл. 1. Для анализа алюминиевых сплавов применяется двухэтапная экспозиция, для остальных основ — экспозиция в один этап. Анализ алюминиевых и титановых сплавов проводят в условиях увеличенного тока аргона в силу большей зависимости результата от наличия кислорода в аргоне во время обыскривания.

Для выбора оптимальных пар «аналитическая линия – линия сравнения» использовали встроенный инструмент программы «Атом» — «Поиск аналитических линий» (рис. 4), обеспечивающий проверку разных комбинаций указанных линий в ускоренном режиме.

Рабочие диапазоны определяемых содержаний указаны в табл. 2. Примеры сплавов, которые могут быть проанализированы в соответствии с табл. 2:

Ti-основа — OT4, BT1-0, BT20, BT6, BT5-1, BT3-1, BT22, BT8, BT23 и др.;

Al-основа — AL5, AL9, AMГ, AM4-5, AK4, AB, B95, B93, AMц, D16, D1, AK8, AK6,1420T, ACP1Y,

B65-1, сплавы серий 14XX, 2XXX, 5XXX, 6XXX, 7XXX, 8XXX;

Mg-основа — MA5, MA8, Mл5, MA12, MA14 и др.

Особенности определения состава алюминиевых сплавов

Для анализа алюминиевых сплавов применяют двухэтапную экспозицию. На первом этапе с более интенсивным разрядом определяют большинство примесных и легирующих элементов. Во время второго генератор работает с меньшей нагрузкой, что обеспечивает более подходящие условия построения градуировочных зависимостей для определения высоких содержаний легирующих элементов в широком рабочем диапазоне концентраций.

При определении титана и лития в алюминиевых сплавах «перепад» определяемых концентраций со-

Таблица 2. Диапазоны определяемых содержаний легирующих элементов и примесей (% масс.) в различных сплавах

Определяемый элемент	Алюминий	Магний	Титан	Определяемый элемент	Алюминий	Магний	Титан
Al	Основа	0,01 – 11	0,01 – 9	Mo	—	—	0,03 – 9
Ag	—	0,01 – 1,6	—	Nb	—	—	0,5 – 4
As	0,001 – 0,03	—	—	Nd	—	0,03 – 3,5	—
B	0,001 – 0,1	0,01 – 0,1	—	Ni	0,001 – 3	0,002 – 0,3	0,05 – 0,2
Be	0,0001 – 0,3	0,001 – 0,01	—	Pb	0,005 – 0,5	—	—
Cd	0,0002 – 0,4	0,01 – 2	—	Sb	0,001 – 0,2	—	—
Ce	0,05 – 6,5	0,01 – 4	—	Sc	0,03 – 0,6	—	—
Cr	0,001 – 0,5	—	0,02 – 12	Si	0,01 – 13	0,01 – 2	0,01 – 2
Cu	0,006 – 9	0,01 – 0,2	—	Sn	0,005 – 0,4	0,002 – 0,1	0,06 – 3
Fe	0,01 – 2	0,001 – 0,05	0,08 – 2	Ti	0,002 – 3,5	—	Основа
In	—	0,05 – 1	—	V	0,002 – 0,2	—	0,05 – 6
La	—	0,01 – 2	—	W	—	—	0,1 – 1,5
Li	0,0001 – 4	1 – 12	—	Y	—	0,01 – 2,2	—
Mg	0,001 – 13	Основа	—	Zn	0,001 – 9	0,01 – 10	—
Mn	0,001 – 7	0,01 – 3	0,02 – 5	Zr	0,005 – 2	0,03 – 2	0,01 – 12

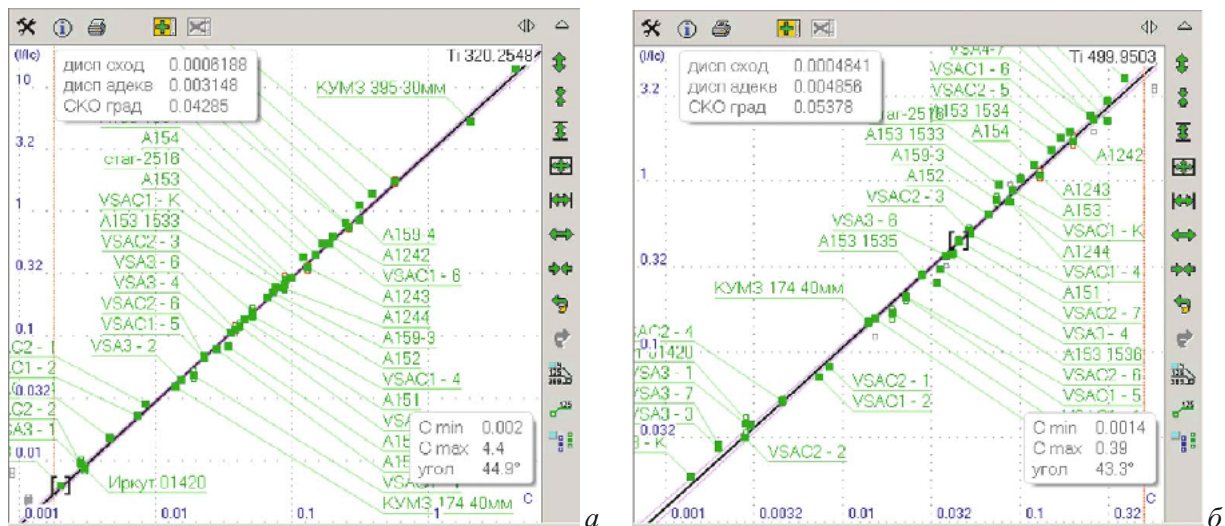


Рис. 5. Градуировочные графики для определения титана в алюминиевых сплавах по двум аналитическим линиям — 320,255 (а) и 499,95 (б) нм

ставляет почти три и четыре порядка величины соответственно. В результате поиска для титана было обнаружено несколько вариантов построения градуировочных графиков «одна линия на весь диапазон» (рис. 5). Для усреднения результата используют две линии титана — 320,255 и 499,95 нм в вакуумном и воздушном полихроматорах. Для построения графиков применены российские ГСО и СОП, ряд образцов КУМЗ и ООО «Виктори-Стандарт», а также ряд образцов состава алюминиевых сплавов иностранного производства.

При определении лития использовали большой набор образцов сравнения (27 шт.), что обеспечило возможность построения градуировочного графика для более чем 4 порядков величины концентрации (рис. 6). Для полного диапазона концентраций 0,0001 – 4 % масс. используют две аналитические линии лития в воздушном диапазоне спектра 610,365 и

497,174 нм с перекрытием градуировочных графиков в районе 0,3 % масс. (СОП CRM NCS HS49730-3). При построении графиков для определения высоких содержаний лития использованы СОП и ГСО разных размеров (8, 30, 40, 45, 55 мм в диаметре), а также комплект CRM NCS HS49730 (сплавы Al-Cu-Mg-Li) с аттестованными содержаниями в диапазоне 0,4 – 1,8 % масс. Дополнительная точка на графике соответствует специально приготовленному сплаву алюминий – литий с 2,57 % масс. лития. В случае высоких содержаний лучший график для определения лития (как и других элементов) получается при уменьшении степени обесквививания — на втором этапе экспозиции.

Специфическим для аэрокосмической продукции является наличие легирующих добавок лития, церия, скандия, циркония в алюминиевых сплавах некоторых марок (серия сплавов 14XX [8], АЦР1У, 8019). Скандий имеет достаточно большое количество спектраль-

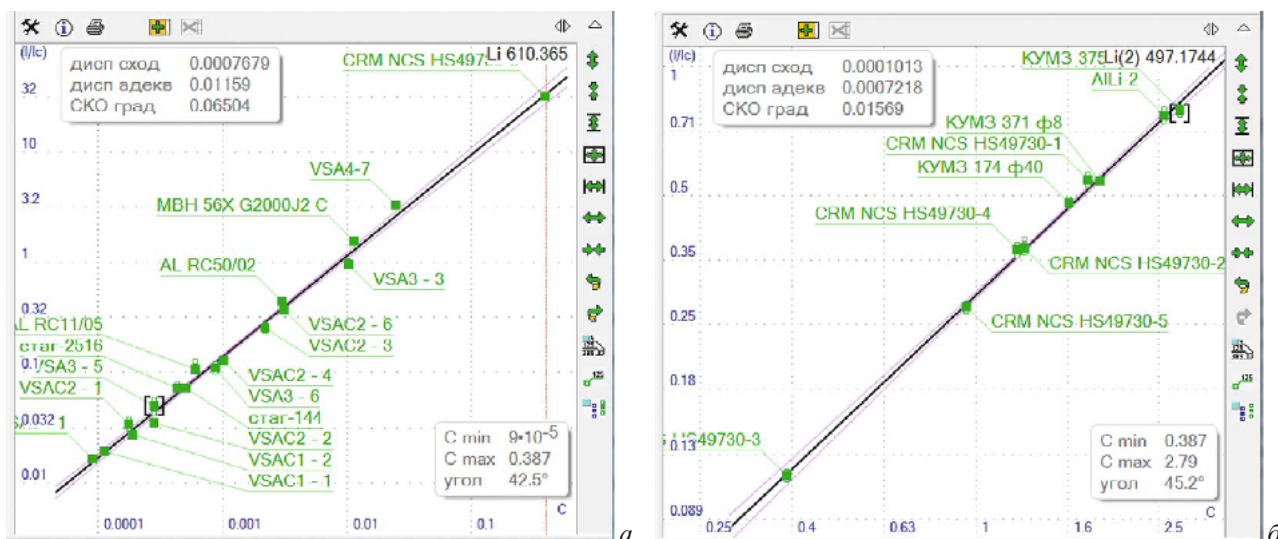


Рис. 6. Градуировочные графики для определения лития в алюминиевых сплавах по линии 610,365 нм; б — в сплавах Al-Li серии 14XX на втором этапе экспозиции по линии 497,174 нм

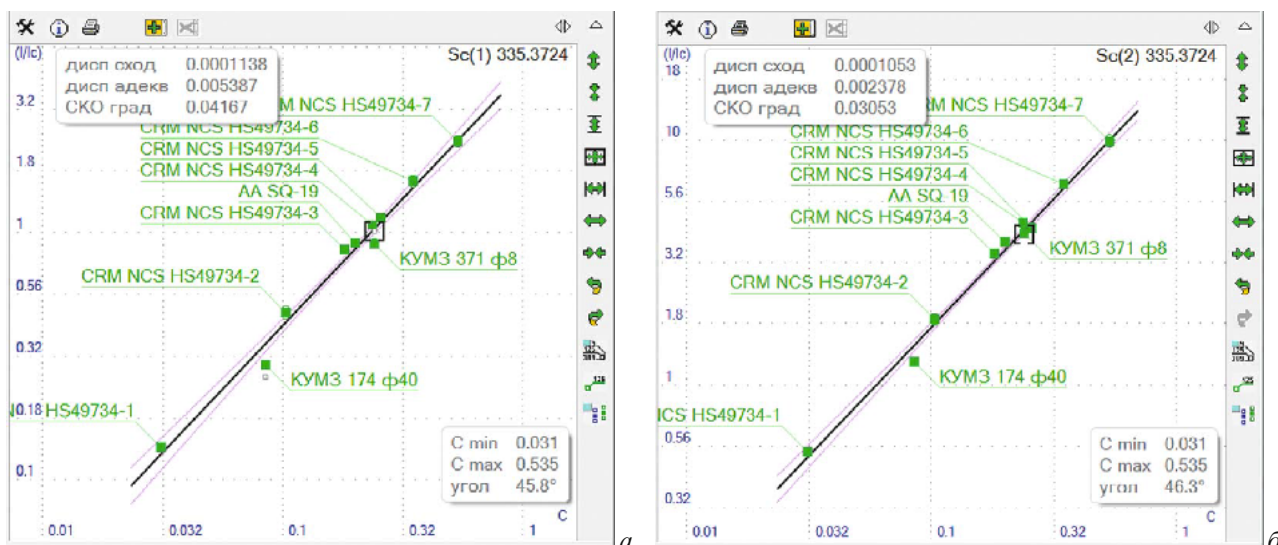


Рис. 7. Градуировочные графики для определения скандия в алюминиевых сплавах по аналитической линии 335,372 нм на первом (а) и втором (б) этапах экспозиции

ных линий для выбора подходящей. Для определения скандия в алюминиевых сплавах использовали аналитическую линию 335,372 нм (рис. 7), которую регистрировали вместе с линией сравнения (Al 305,903 нм) на втором этапе экспозиции (с меньшей длительностью искрового импульса), что обеспечивает лучшие, чем на первом этапе, значения дисперсий сходимости (0,000105 и 0,000114 соответственно) и адекватности (0,0024 и 0,0054 соответственно). Это связано с меньшим влиянием на результат анализа размера и диаметра пробы в таком режиме обыскривания.

Количество доступных образцов сравнения для определения церия в алюминии очень мало, и с целью построения графика для определения высоких концентраций были специально изготовлены сплавы (лигатуры), содержащие 4,2 и 6,5 % масс. церия. Как видно из рис. 8, образцы разных производителей и спе-

циально приготовленные демонстрируют хорошую адекватность и сходимость, что позволяет получать достоверные результаты.

Особенности определения состава магниевых сплавов

Магний склонен к окислению при долгом нахождении на воздухе, по сравнению с алюминием не образует прочной оксидной пленки на поверхности, а по сравнению с титаном является довольно легкоплавким металлом. Необходимость определять в магнии алюминий, кремний, медь, железо, никель на довольно низком уровне (0,001 – 0,1 % масс.) предъявляет к аналитику такие дополнительные требования, как аккуратная подготовка прибора к работе, чистка штатива и применение щадящих способов подготовки поверхности проб к анализу.

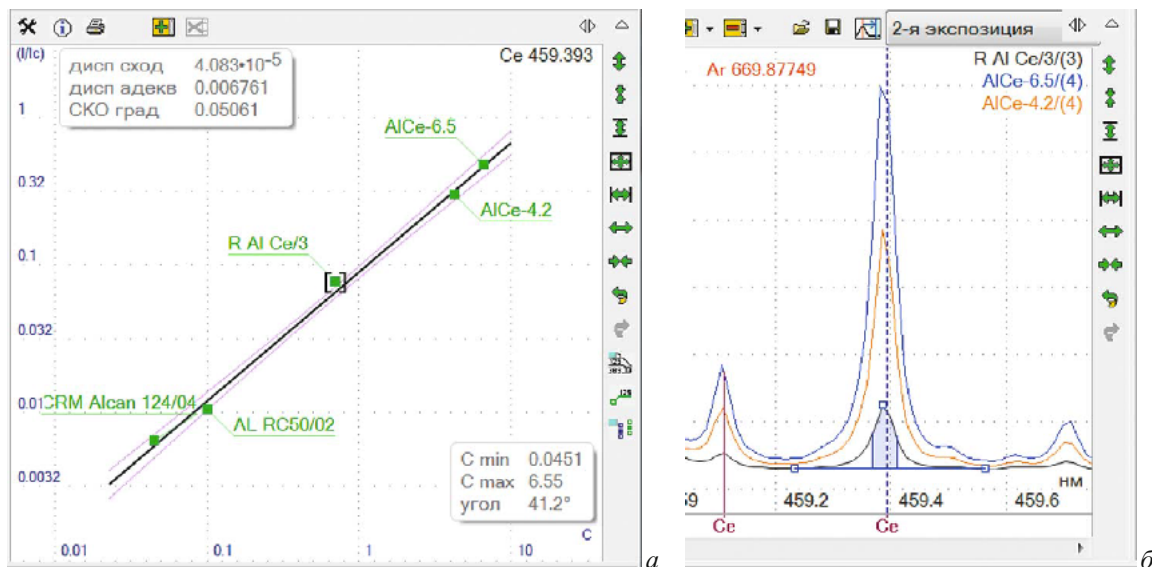


Рис. 8. Градуировочный график для определения церия в алюминиевых сплавах на втором этапе экспозиции (а) и участок спектра (б) с аналитической линией Ce 459,393 нм

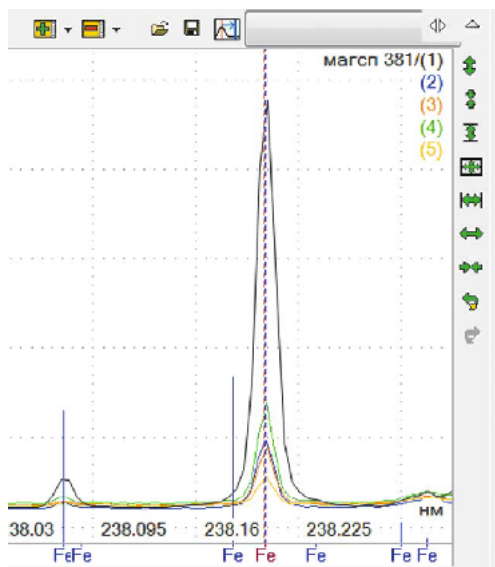


Рис. 9. Пять измерений участка спектра ГСО 381

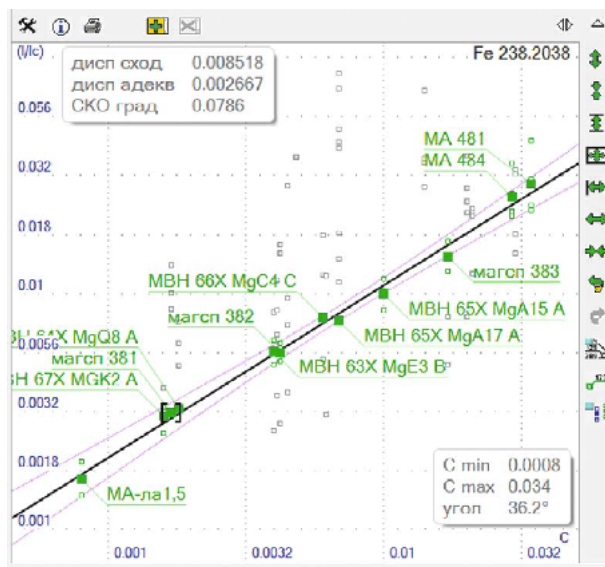


Рис. 10. Градуировочный график для определения железа по аналитической линии 238,204 нм

Для примера рассмотрим участок спектра ГСО 381 с аттестованным содержанием железа 0,0017 % масс. (рис. 9). Все спектры были сняты после анализа образца стали и чистки штатива. Наблюдается закономерное снижение интенсивности линий железа до ожидаемого значения для аттестованного содержания (пятое параллельное измерение). При аккуратном подходе к подготовке проб и получению спектров удается построить градуировочный график для определения железа от 0,001 % масс. (рис. 10).

Для определения алюминия в диапазоне содержания 0,003 – 10 % масс. используют две аналитические линии 176,325 и 394,4 нм (рис. 11).

Наличие повышенного количества «разбегающихся» точек на графиках говорит о важности подготовки поверхности проб и искрового штатива, чистки проти-

возэлектрода и применения отдельной щеточки при работе с магниевыми сплавами.

Влияние редкоземельных металлов на прочностные характеристики и теплостойкость сплавов на основе магния всесторонне изучается достаточно давно [12, 17]. Для получения магниевых сплавов с заданными свойствами важно знать концентрации легирующих элементов. С целью построения графиков для определения редкоземельных элементов (неодима, иттрия, лантана, церия) были использованы образцы иностранного и российского производства разных размеров. На рис. 12 показано хорошее согласие между образцами с аттестованными содержаниями. Аналитические линии и линии сравнения большей частью

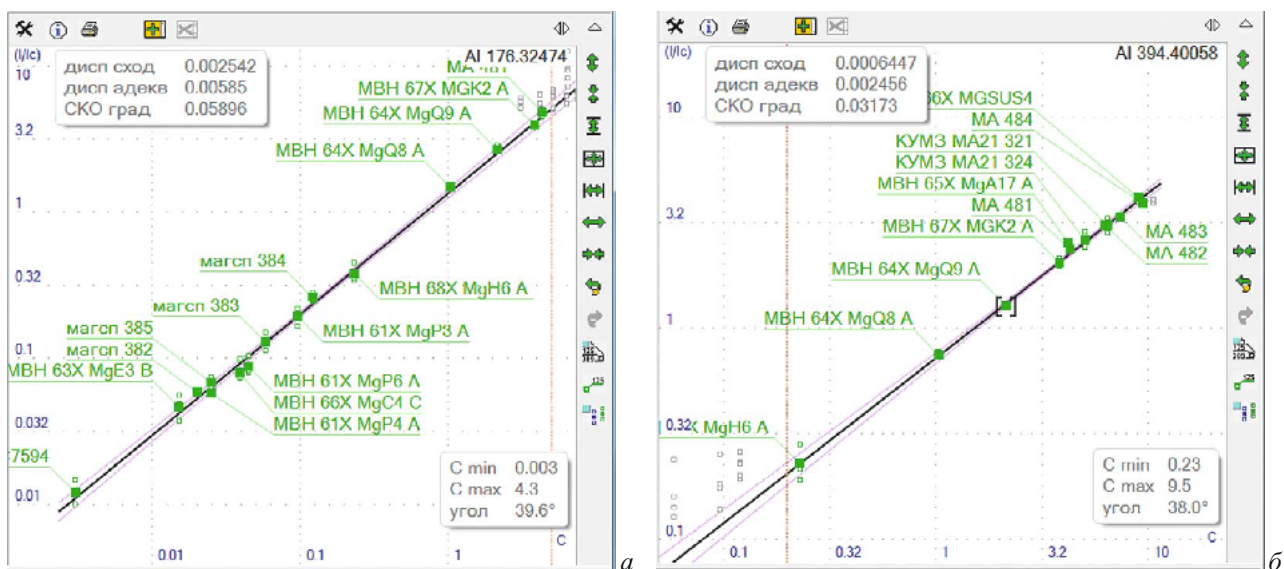


Рис. 11. Градуировочные графики для определения алюминия по двум аналитическим линиям — 176,325 (а) и 394,4 нм (б) с «перекрытием» по концентрациям в районе 1 % масс.

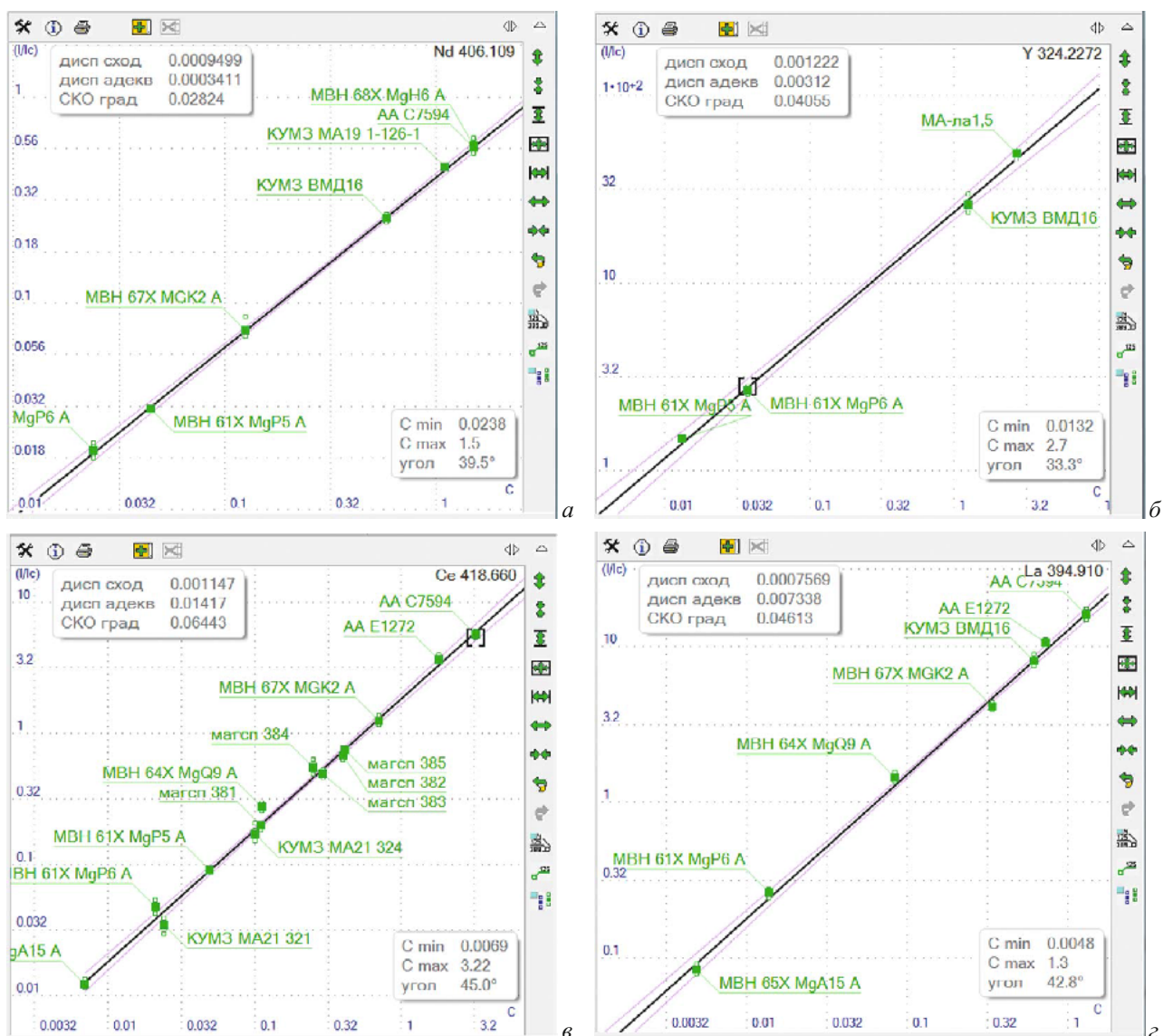


Рис. 12. Градуировочные графики для определения редкоземельных элементов: неодима (а), иттрия (б), церия (в) и лантана (г)

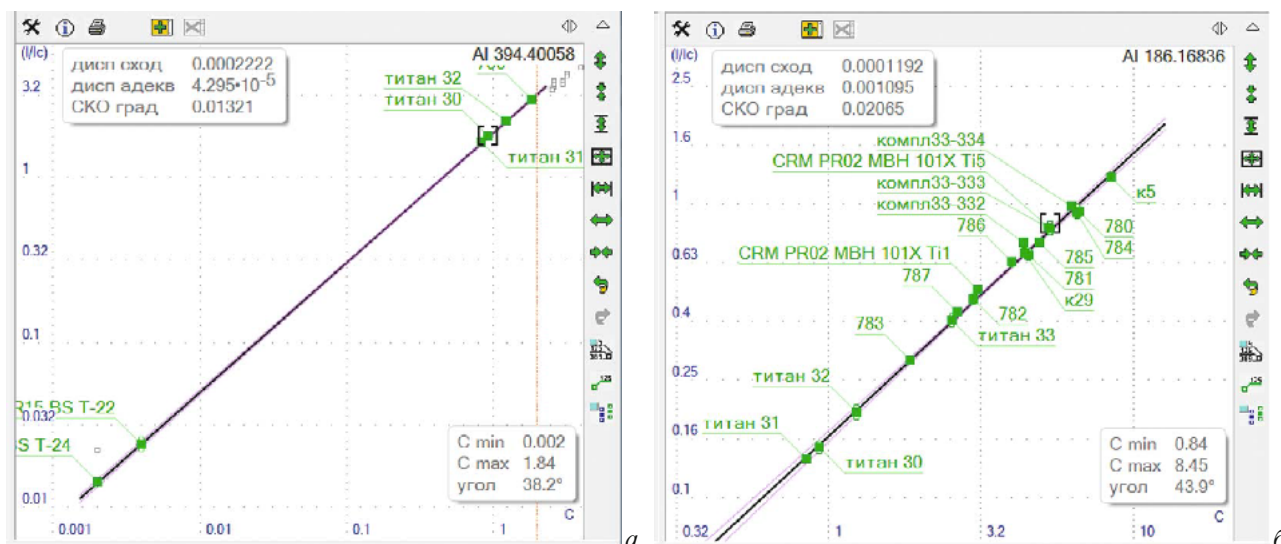


Рис. 13. Градуировочные графики для определения алюминия в титановых сплавах: а — при низких и средних концентрациях по аналитической линии 394,4 нм; б — при концентрациях до 10 % по линии 186,17 нм

Таблица 3. Проверка долговременной сходимости результатов определения алюминия в титане

Проба	C, % масс.	Время измерения (число.месяц, ч:мин)	\bar{C} , % масс.	ОСКО, %	Допуск
781	4,52		4,3	2,5	0,25 < 0,42
	4,34	28.08, 20:37			
	4,47	28.08, 20:38			
	4,29	09.09, 9:45			
	4,22	09.09, 9:46			
783	1,84		1,8	1,4	0,06 < 0,8
	1,84	28.08, 20:33			
	1,84	28.08, 20:34			
	1,80	09.09, 9:47			
	1,87	09.09, 9:48			
787	2,64		2,7	1,4	0,08 < 0,27
	2,75	28.08, 20:30			
	2,75	28.08, 20:31			
	2,67	09.09, 9:49			
	2,74	09.09, 9:50			
101X Ti5	5,33		5,4	2,9	0,39 < 0,53
	5,40	28.08, 21:00			
	5,36	28.08, 21:01			
	5,21	09.09, 9:51			
	5,59	09.09, 9:52			
Титан 30	0,93		0,9	2,8	0,56 < 0,88
	0,91	28.08, 20:49			
	0,88	28.08, 20:53			
	0,89	09.09, 9:50			
	0,93	09.09, 9:51			
Титан 32	1,23		1,2	3,6	0,10 < 0,12
	1,19	28.08, 20:51			
	1,26	28.08, 20:55			
	1,22	09.09, 10:01			
	1,15	09.09, 10:07			

расположены в рабочем диапазоне воздушного полихроматора 350 – 700 нм.

Особенности определения состава титановых сплавов

Плохая теплопроводность титана за счет ускоренного прогрева материала пробы в районе пятна обыскривания позволяет сократить время предварительного обжига и начинать измерение (накопление экспозиции) через 6 с после начала обыскривания. В таком режиме за одну минуту можно легко провести два параллельных измерения. Сокращение времени позволяет уменьшить эрозию поверхности и загрязнение штатива материалом пробы.

При выборе аналитических линий алюминия (рис. 13) были проверены несколько участков спектров (рис. 14). Лучшие аналитические линии без уширений и наложений находятся в вакуумном ультрафиолете около 176 и 185 нм. Остальные участки заполнены мешающими линиями титана или содержат слишком широкие и яркие для определения высоких концентраций линии алюминия.

Для проверки долговременной стабильности градуировочных характеристик спектры ряда стандартных образцов повторно зарегистрировали через несколько дней. В табл. 3 представлены результаты контроля измерений. Из представленных данных следует хорошая согласованность с требованиями ГОСТ 23902–79 [5], в котором нормируется допустимое расхождение для таких концентраций по формуле $(X_{max} - X_{min}) \leq 3S_r X_{cp}$ ($S_r = 0,03$ для фотоэлектрических измерений в рассматриваемом диапазоне концентраций).

Аналогичным образом построены градуировочные графики для других определяемых элементов, например Zr и Fe (рис. 15). Большое число спектральных линий титана позволяет довольно легко выбрать

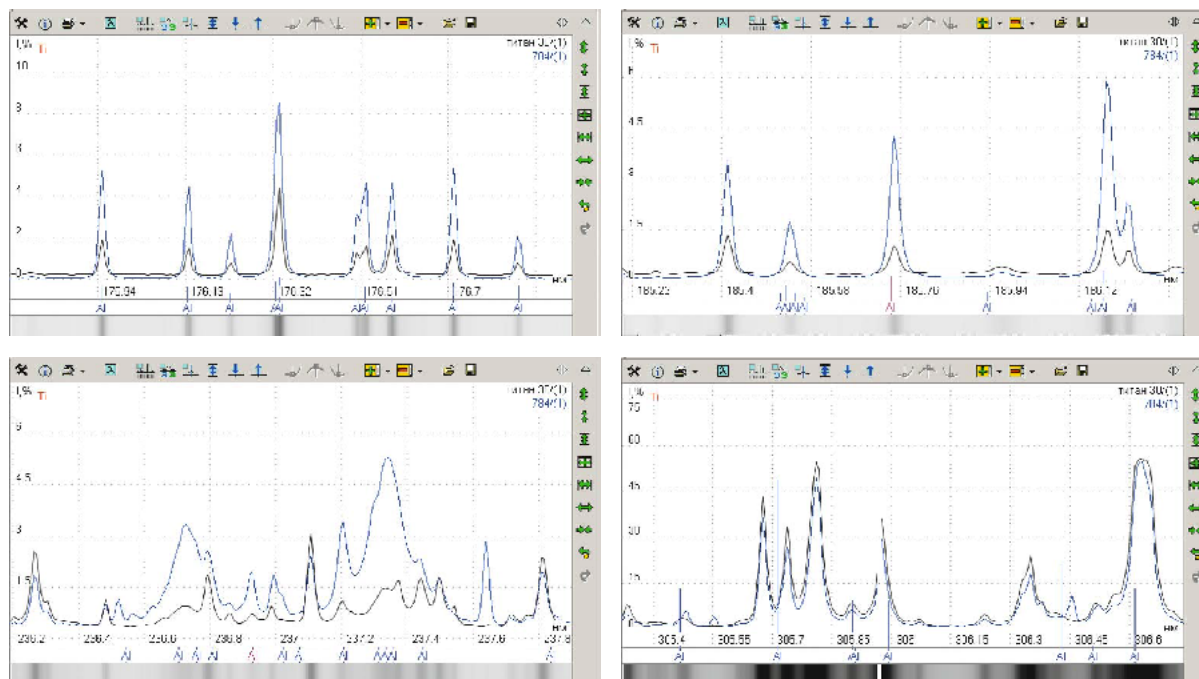


Рис. 14. Участки спектра образца, содержащего 1 и 6,5 % масс. алюминия (синим цветом линии обозначен спектр пробы с более высоким содержанием алюминия)

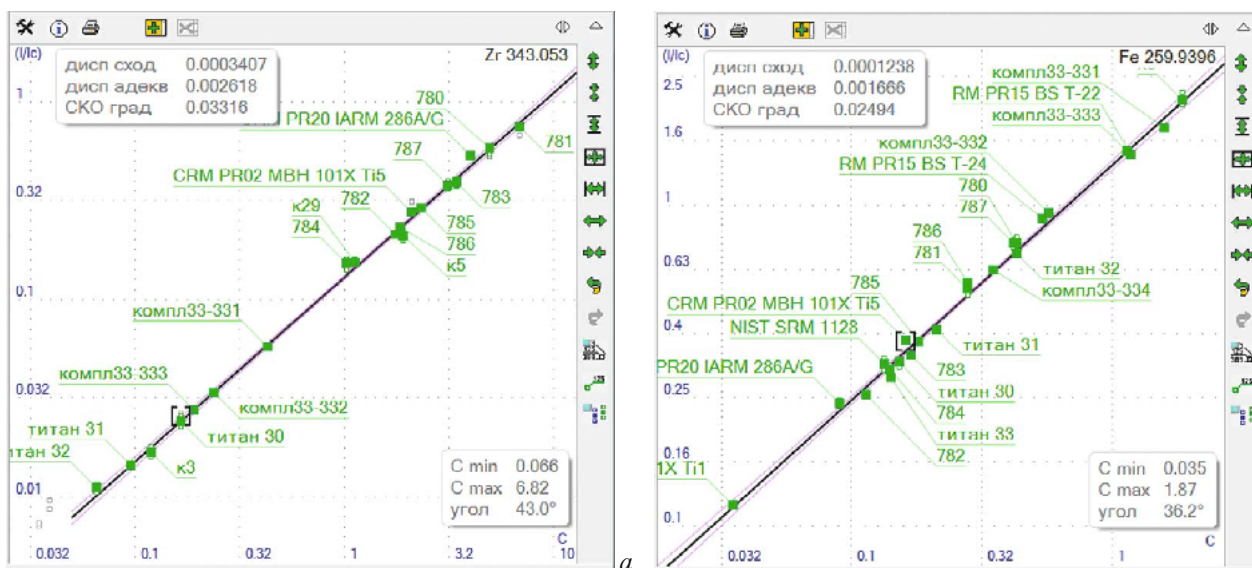


Рис. 15. Градуировочные графики для определения Zr по линии 343,053 нм (а) и Fe по линии 259,94 нм (б) во всем рабочем диапазоне концентраций

линии сравнения для всех аналитических линий определяемых элементов.

Таким образом, найдены устойчивые градуировочные зависимости для всех определяемых элементов в сплавах на основе титана, алюминия и магния с использованием спектрометра «Гранд-Эксперт». Сокращение времени искрового разряда позволило при сохранении качества результатов уменьшить эрозию исследуемых материалов и расход образцов сравнения.

По сравнению с предыдущими результатами было проведено расширение диапазонов концентраций

основных легирующих элементов до рабочих. Показано, что при условии однородности состава проб спектрометр «Гранд-Эксперт» может решить задачу одновременного определения примесных и легирующих элементов за несколько минут даже в сложнoleгированных жаропрочных сплавах на основе алюминия и титана в пробах разных форм и размеров.

При выбранных условиях анализа средний расход аргона на получение одного спектра составил от 1 до 1,5 л в зависимости от материала основы. С учетом увеличенного периода контроля градуировки и проведения двух параллельных измерений для каждой

пробы стандартного баллона аргона (40 л) хватает для проведения до 2500 определений с производительностью до 25 – 35 проб в час.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буравлев Ю. М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. — Донецк: ДонГУ, 2000. — 437 с.
2. Мосичев В. И., Николаев Г. И., Калинин Б. Д. и др. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ. Т. 2. — СПб.: НПО «Профессионал», 2006. — 716 с.
3. ГОСТ 3221–85. Алюминий первичный. Методы спектрального анализа. — М.: ИПК «Изд-во стандартов», 1998.
4. ГОСТ 7727–81. Сплавы алюминиевые. Методы спектрального анализа. — М.: ИПК «Изд-во стандартов», 1997.
5. ГОСТ 23902–79. Сплавы титановые. Методы спектрального анализа. — М.: ИПК «Изд-во стандартов», 1988.
6. ГОСТ 7728–79. Сплавы магниевые. Методы спектрального анализа. — М.: ИПК «Изд-во стандартов», 1998.
7. Гуреева М. А. и др. Свариваемые алюминиевые сплавы в конструкциях транспортных средств / Заготовительные производства в машиностроении. 2009. № 3. С. 11 – 21.
8. Колобнев Н. И. Алюминиево-литиевые сплавы со скандием / Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 7. С. 30 – 32.
9. Муравьев В. И., Якимов В. И., Хосен Ри и др. Изготовление литых заготовок в авиастроении. — Владивосток: Дальнаука, 2003. — 616 с.
10. Ильин А. А., Колачев Б. А., Польшкин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства / М.: ВИЛС — МАТИ, 2009. — 520 с.
11. Белов Н. А., Алабин А. Н. Перспективные алюминиевые сплавы с повышенной жаропрочностью для арматуростроения как возможная альтернатива сталям и чугунам / Арматуростроение, 2010. Т. 2(65). С. 50 – 54.
12. Рохлин Л. Л. Исследования магниевых и алюминиевых сплавов, содержащих редкоземельные металлы, в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН / Цветные металлы. 2011. № 5.
13. Горынин И. В., Ушков С. С., Хатунцев А. Н., Лошакова Н. И. Титановые сплавы для морской техники / СПб.: Политехника, 2007. — 387 с.
14. Дождикова Л. Н., Файзуллина А. М., Патрушева И. Г. Атомно-эмиссионный спектральный анализ магниевых сплавов на квантометре МФС-8 с анализатором МАЭС и источником возбуждения спектров «ВЕЗУВИЙ-2» / Материалы VII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». 2006. С. 83 – 84.
15. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
16. Гаранин В. Г., Зарубин И. А., Лабусов В. А. и др. Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». 2013. С. 101 – 113.
17. Савицкий Е. М. Редкоземельные металлы и перспективы их использования в промышленности / Вестник АН СССР. 1960. № 6. С. 81 – 88.

УДК 543.423

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВАКУУМНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА СТАЛЕЙ

© И. Н. Куропятник¹

Статья поступила 26 сентября 2014 г.

Изучена стабильность градуировочных характеристик вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт», с помощью которых определяют основные элементы, входящие в состав стали: Al, C, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, P, S, Si, Ti, V, W. Установлено, что для таких элементов, как медь и марганец, следует делать переградуировку с периодичностью около 30 дней. В то же время для углерода, кремния, ванадия необходимость в переградуировке в течение времени наблюдения не выявлена.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; сталь; многоканальный анализатор эмиссионных спектров; МАЭС.

Точное знание химического состава металлов и сплавов, из которых изготавливают детали различных

устройств, необходимо для правильного ведения технологических процессов с целью достижения высокого качества производимой продукции. Атомно-эмиссионную спектрометрию широко применяют для анализа металлов и сплавов в силу высокой чувствитель-

¹ Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
e-mail: ikuropyatnik@mail.ru

ности и экспрессности метода. Вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» [1] на основе многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС [2] позволяет оперативно и с высокой точностью определять в сталях такие элементы, как углерод и кремний, используя линии в ультрафиолетовой области спектра [3, 4].

Результатом количественного анализа в конечном итоге является значение концентрации определенного химического элемента в изучаемом образце и погрешность или расширенная неопределенность, с которой оно получено. В атомно-эмиссионном методе определение элемента основано на градуировочных зависимостях, полученных с использованием аттестованных стандартных образцов (СО). При этом стабильность градуировки является важным моментом, определяющим периодичность ее повторного проведения.

В данной работе проведено изучение стабильности градуировочных характеристик вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт», с помощью которых определяют различные элементы в сталях.

В атомно-эмиссионном анализе измеряемой величиной является интенсивность излучения, испускаемого искровым разрядом, на определенной длине волны, характеризующей данный химический элемент. Градуировочная зависимость имеет вид

$$\lg \frac{I(\lambda)}{I_{\text{сп}}} = a + b \lg C, \quad (1)$$

где $I(\lambda)$ — интенсивность аналитической линии с длиной волны λ ; $I_{\text{сп}}$ — интенсивность линии сравнения, как правило, линии основного элемента сплава (для стали — линии железа). Линия сравнения выбирается так, чтобы ее длина волны была максимально близка к длине волны аналитической линии. Коэффициенты a и b находят при проведении градуировки. На рис. 1 приведена градуировочная зависимость для определения углерода в стали.

При определении примесных элементов в изучаемом образце спектрометр «Гранд-Эксперт» позволяет проводить произвольное количество параллельных измерений. При этом согласно ГОСТ Р 54153 [5] для сталей должны быть выполнены дополнительные условия. Аналогичные требования имеются и для других металлов и сплавов. Согласно ГОСТ Р 54153, если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает предела r , т.е.

$$|C_1 - C_2| \leq r, \quad (2)$$

то данные признают приемлемыми и в качестве результата принимают среднее арифметическое двух измерений. В случае трех измерений используют предел $CR_{0,95}$. Значения пределов, а также погрешности, приписываемые найденной концентрации, для сталей приведены в ГОСТ Р 54153.

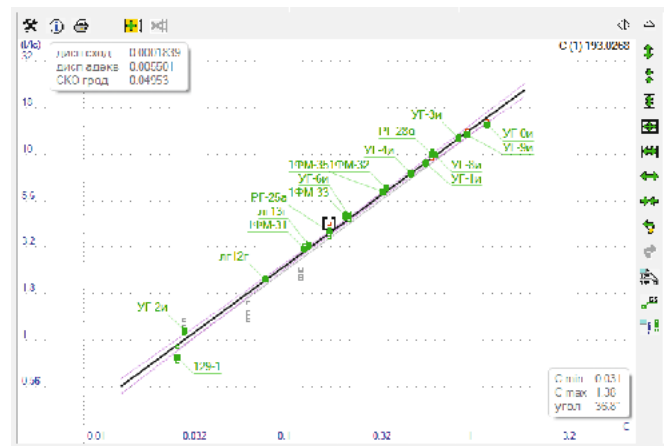


Рис. 1. Градуировочная зависимость определения углерода по линии 193,026 нм

С целью контроля стабильности градуировочных характеристик для выбранного СО проводят два измерения в условиях повторяемости, вычисляют среднее арифметическое концентрации C и проверяют выполнение условия

$$\Delta C = |C_0 - C| \leq \delta_{\text{ст}}, \quad (3)$$

где C_0 — значение концентрации данного элемента в СО, полученное при построении градуировочной характеристики; $\delta_{\text{ст}}$ — допустимое значение, которое для сталей приведено в ГОСТ Р 54153. Если это условие при неоднократном проведении измерений не выполняется, то необходимо произвести повторное построение градуировочной характеристики для данного элемента.

Для проверки стабильности градуировочных характеристик спектрометра «Гранд-Эксперт» использовали стандартные образцы марок РГ-25а и УГ6и. Измерения проводили в следующем режиме: продувка аргоном — 5 с, обжиг — 25 с, экспозиция — 10 с; параметры генератора «Шаровая молния»: частота — 150 Гц, длительность импульса — 100 мкс, токи 1 и 2 — 100 А.

Получили временные зависимости концентраций основных элементов, входящих в состав стали: Al, C, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, P, S, Si, Ti, V, W. Каждая экспериментальная точка представляет собой значение, усредненное по двум параллельным измерениям, проведенным в условиях повторяемости. На рис. 2–6 приведены зависимости концентрации от времени для некоторых элементов образцов УГ6и и РГ-25а. Сплошными линиями показано значение концентрации C_0 , полученное при градуировке/переградуировке, пунктирными линиями обозначен диапазон допустимых значений $\pm \delta_{\text{ст}}$ для данного значения C_0 [5]. Скачкообразное поведение C_0 при 860 ч (приблизительно 36 дней) — результат проведенной переградуировки, после чего изменилось значение концентрации C_0 .

Полученные значения концентрации углерода (см. рис. 2) характеризуются повышенным разбросом. В отдельные дни измерений наблюдался аномальный разброс (~68 ч, см. рис. 2, *a*), причина которого неяс-

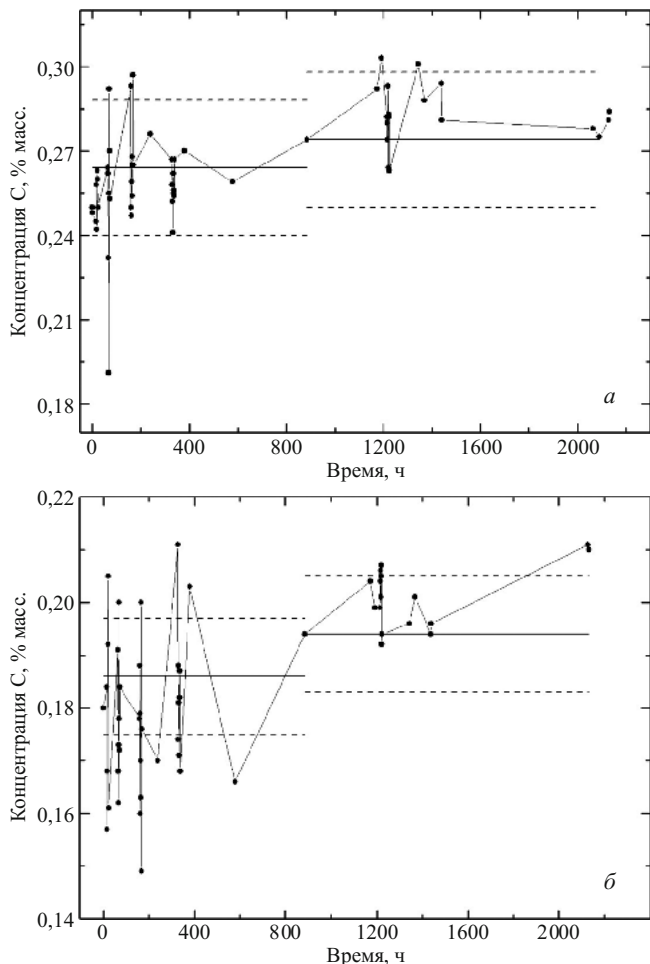


Рис. 2. Зависимости концентрации углерода от времени для образцов УГ6б (*a*) и РГ-25а (*b*) (аналитическая линия С 193,03 нм, линия сравнения Fe 203,94 нм)

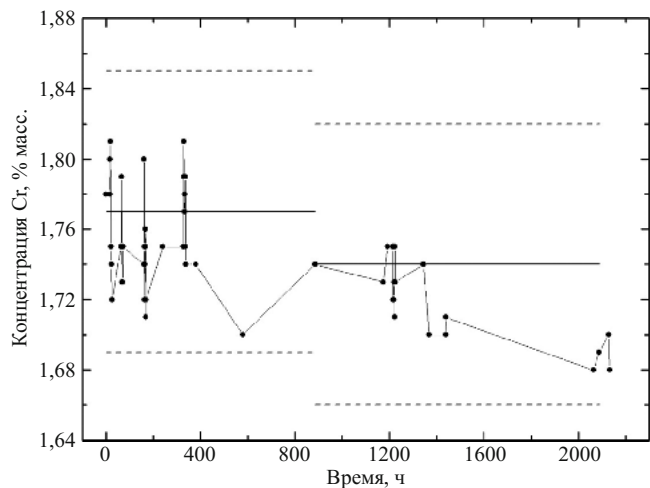


Рис. 3. Зависимость концентрации хрома от времени для образца УГ6б

на. В то же время в среднем систематического изменения полученного значения концентрации не наблюдается. Видно, что необходимости в проведенной переградуировке не было. Для ванадия (см. рис. 5) и кремния (см. рис. 6) ситуация аналогична. При этом для этих элементов выполняются требования ГОСТ Р 54153 в части контроля стабильности градуировочных характеристик. В случае меди (см. рис. 4) изменение полученной концентрации во времени наиболее выражено. Из полученных данных следует, что для меди необходимо проводить переградуировку с периодичностью около 30 дней. Аналогичным образом ведет себя концентрация марганца (данные не приведены). Концентрация хрома (см. рис. 3) также меняется во времени, но, по-видимому, характерное время этого процесса больше, чем для меди.

Проведенные исследования показали, что результаты определения концентраций всех элементов, за

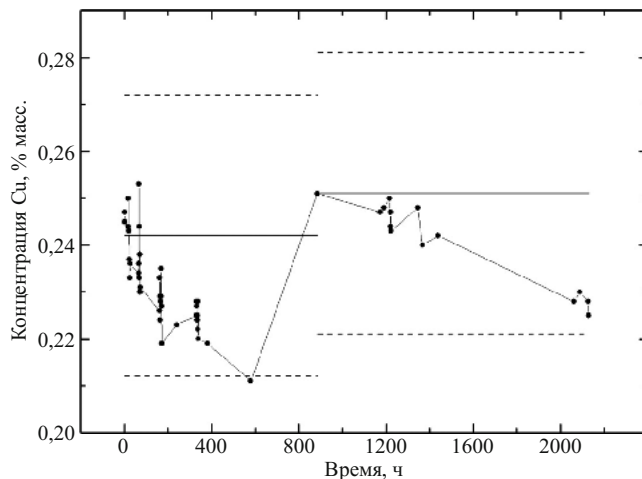


Рис. 4. Зависимость концентрации меди от времени для образца УГ6б

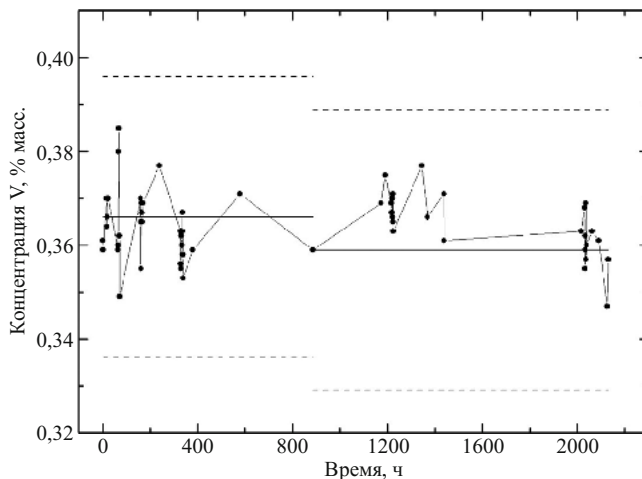


Рис. 5. Зависимость концентрации ванадия от времени для образца УГ6б (аналитическая линия V 292,46 нм, линия сравнения Fe 302,56 нм)

Расчетные и приведенные в ГОСТ Р 54153 значения погрешности $\Delta(C)$ для образцов РГ-25а и УГ6и

Время, ч	РГ-25а			УГ6и		
	C_{av}	$\Delta(C)$		C_{av}	$\Delta(C)$	
		расчет	ГОСТ Р 54153		расчет	ГОСТ Р 54153
68	0,178	0,010	0,016	0,252	0,025	0,024
165	0,174	0,012	0,016	0,266	0,014	0,024

исключением углерода, удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 54153, поэтому при определении этих элементов в сталях можно использовать приведенные в нем значения погрешности. В случае углерода целесообразно использовать стандартный статистический метод как более адекватный [6]. В рамках этого метода вычисляют стандартное отклонение среднего арифметического

$$S_n(C) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum (C_i - C_{av})^2}, \quad (4)$$

а затем — случайную составляющую погрешности

$$\Delta(C) = \pm t_p(v) S_n(C), \quad (5)$$

где C_i — значение концентрации для i -го параллельного измерения; n — общее количество измерений; C_{av} — среднее значение; t_p — коэффициент Стьюдента; $v = n - 1$ — количество степеней свободы.

В ходе исследований в отдельные дни измерения проводили с периодичностью около 1 ч. Данные для времени около 68 и 165 ч (см. рис. 2) были использованы для расчета погрешности определения концентрации углерода согласно вышеописанной методике. Результаты расчета погрешности для доверительной вероятности 0,95 приведены в таблице. Видно, что расчетные значения либо меньше, либо сравнимы с приводимыми в ГОСТ Р 54153.

Таким образом, проведена проверка стабильности градуировочных характеристик вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт» в течение около 2200 ч (92 дня) для определения элементов, входящих в состав сталей. Установлено, что для таких элементов, как медь и марганец, следует проводить переградуировку с периодичностью около 30 дней. В то же время для углерода, кремния, ванадия необходимость в переградуировке в течение времени наблюдения не выявлена. Показано, что результаты определения углерода ха-

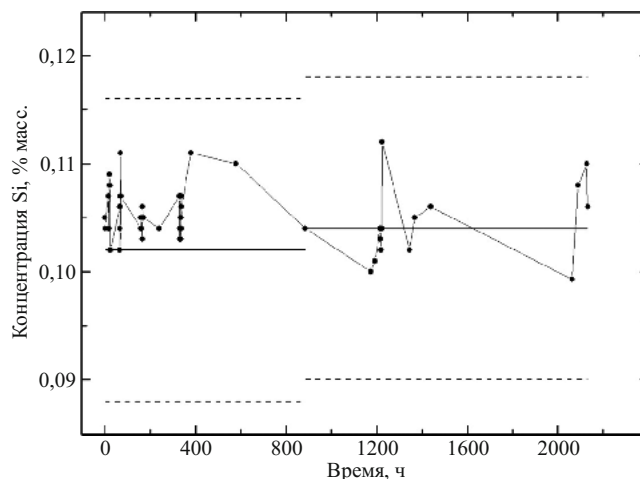


Рис. 6. Зависимость концентрации кремния от времени для образца РГ-25а (аналитическая линия Si 185,00 нм, линия сравнения Fe 187,26 нм)

рактеризуются повышенным разбросом, но это не приводит к значимому увеличению погрешности.

Работа выполнена на вакуумном спектрометре «Гранд-Эксперт» Центра коллективного пользования по стандартизации на базе КТИ НП СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
2. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шеллакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
3. Гаранин В. Г., Зарубин И. А., Лабусов В. А. и др. Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 115 – 123.
4. Куропятник И. Н., Макаров А. В. Опыт использования вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава металлов и сплавов нестандартной формы / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». — Новосибирск, 2013. С. 114.
5. ГОСТ Р 54153 2010. Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа. — М.: Стандартинформ, 2012. — 12 с.
6. РМГ 43–2001. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».