



The possibilities of testing Centre of State national University of powder metallurgy in using of different methods and devices at analytical control of production are shown. On the basis of long-term working experience of testing Centre there are given recommendations to the works laboratories on using of spectral methods on definition of elementary composition of different classes materials.

*М. Н. КОВАЛЕНКО, ЗАО «Спектроскопические системы»,
В. А. ЧЕКАН, Л. В. МАРКОВА, В. В. КОЛЕДА, ГНУ порошковой металлургии*

УДК 543.423

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Развивающиеся торгово-экономические связи требуют достоверной оценки качественных показателей изделий. Одним из важнейших условий объективности оценки качества продукции является проведение испытаний. Однако даже испытанная в условиях производства продукция не всегда соответствует оговоренному в нормативных документах уровню качества и безопасности. Это влечет за собой возникновение определенного недоверия потребителя к результатам испытаний, проводимых на предприятии-изготовителе. Разрешение этого противоречия было найдено в создании независимых испытательных центров и лабораторий.

Такие центры должны обеспечить оценку важнейших параметров изделия как на этапе разработки, так и при запуске его в производство, а также входной контроль исходных материалов и приемочные испытания готовых изделий. Высшим уровнем признания качества продукции является ее сертификация. Сертификация — это действие, проводимое с целью подтверждения (посредством сертификата соответствия или знака соответствия) того, что изделие или услуга соответствуют определенным стандартам или техническим условиям.

В 1996 г. на базе отдела физико-химических исследований ГНУ порошковой металлургии был создан Испытательный центр «Исследования и испытания материалов», аккредитованный Минским ЦСМ на независимость и техническую компетентность (аттестат аккредитации № ВУ/112.02.1.0263) и имеющий право проводить сертификационные испытания и определять качество широкого круга материалов. Центр оснащен лучшими в республике приборами и аппаратурой зарубежного и отечественного производства. В нем работают высококвалифицированные специалисты в области материаловедения и физико-химических исследований.

В современном металлургическом производстве определение элементного состава является важным средством контроля технологических процес-

сов и качества многих видов продукции. Основные методы аналитического контроля — спектральные методы анализа. Испытательный центр ГНУ порошковой металлургии является, пожалуй, единственной организацией в республике, где наиболее широко представлены различные спектральные методы для определения элементного состава материалов.

Цель данной работы — выдача рекомендаций заводским лабораториям по использованию спектральных методов по определению элементного состава различных классов материалов, основанных на многолетнем опыте работы Испытательного центра ГНУ ИПМ.

Спектральный анализ — это физический метод анализа химического состава вещества, основанный на исследовании спектров испускания и поглощения атомов и молекул. Эти спектры определяются свойствами электронных оболочек атомов, колебаниями ядер в молекулах и вращением молекул, а также воздействием массы и структуры атомных ядер на положение энергетических уровней. Каждый атом и молекула имеют уникальное строение, которому соответствует свой уникальный спектр. В соответствии с этим спектральный анализ использует широкий интервал длин волн от рентгеновских до микрорадиоволн.

Все типы спектрального анализа имеют ряд общих черт, так как используют спектры атомов или молекул как средство для проведения анализа. Во всех случаях необходимо вначале получить спектр пробы, затем его расшифровать: найти в этом спектре линии или полосы, характерные для определяемых атомов, молекул или структурных элементов молекул. Это входит в задачу качественного анализа. Для получения количественной величины концентрации надо определить интенсивность характерных линий или полос в спектре. Зная зависимость между интенсивностью линий или полос и концентрацией, можно провести количественный анализ исследуемого материала.

Кратко остановимся на тех спектральных приборах, которыми оснащен ИЦ и чем они могут быть полезны предприятиям металлургического производства.

Информацию о структурном и фазовом состоянии материала можно получить на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Благодаря применению рентгеноструктурного анализа оказалось возможным определять степень совершенства кристаллов, детально изучать структурные изменения, протекающие в сплавах при их термической и механической обработке, в процессе эксплуатации, под действием проникающего излучения. Современный дифрактометр является сложной установкой, совмещающей в одном приборе источник рентгеновского излучения, схему фокусировки и регистрации рентгеновских лучей, устройства управления процессом рентгеновской съемки и анализа рентгенограмм. Данные, получаемые в результате рентгеноструктурных исследований, позволяют давать рекомендации для установления оптимальных режимов технологии изготовления и обработки материалов, а также для контроля технологических процессов.

С помощью имеющегося в ИЦ атомно-абсорбционного спектрофотометра «Perkin-elmer 503» можно получить информацию об элементном составе анализируемого вещества. Атомно-абсорбционный метод основан на поглощении света веществом. Поглощая квант света, частица переходит в более высокое энергетическое состояние. Обычно это бывает переход с основного на один из более высоких, чаще всего на первый возбужденный уровень. Спектрофотометр имеет несколько основных узлов, а именно: источник света (лампа накаливания), монохроматор света, кювету с исследуемым веществом и рецептор (приемник света). В лампе накаливания светящаяся вольфрамовая спираль дает свет в широком спектральном интервале. Монохроматизатор служит для выделения из сложного спектра узких спектральных участков. В качестве рецепторов в спектрофотометре используют фотоумножители. Атомно-абсорбционная спектрометрия получила большое распространение в аналитической практике, так как она обеспечивает достаточно низкие пределы обнаружения элементов (10^{-6} – $10^{-7}\%$) и хорошую воспроизводимость результатов анализа (1–2 отн.%) при достаточно высокой скорости определений и небольшой трудоемкости. Спектр атомного поглощения элемента проще эмиссионного, так как состоит только из спектральных линий резонансной серии. К недостаткам атомно-абсорбционной спектрофотометрии следует отнести высокую стоимость приборов и сложность оборудования, а главное — одноэлементность определения, т.е. возможность определения только одного элемента в течение одного анализа, что увеличивает время проведения исследования.

Наиболее универсальным методом анализа в ИЦ является микрорентгеноспектральный анализ, который проводится на растровом электронном микроскопе Samscan (Англия) с микрорентгеноспектральным анализатором AN100. Растровый электронный микроскоп с микрорентгеноспектральным анализатором — это прибор с большими возможностями, позволяющий проведение микрорентгеноспектрального анализа в областях как диаметром 0,1 мкм, так и всего наблюдаемого объема. Прибор позволяет изучать неоднородные органические и неорганические материалы и поверхности. Исследуемая область или анализируемый объект облучаются тонко сфокусированным пучком либо неподвижным, либо разворачиваемым по поверхности образца. При взаимодействии электронного пучка с поверхностью образца образуются вторичные электроны, оже-электроны, характеристическое рентгеновское излучение и фотоны различных энергий. Наибольший интерес представляют сигналы, создаваемые вторичными и отраженными электронами, а также характеристическое рентгеновское излучение. Вторичные и отраженные электроны позволяют получить изображение с относительно высоким разрешением до 30–70 Å, а анализ характеристического рентгеновского излучения может дать как качественную, так и количественную информацию об элементном составе в областях от 1 до 1000 мкм. Этот метод позволяет определять элементный состав любого металлического материала с точностью до 5–10 отн.%. Причем этот метод не требует длительной подготовки образцов и относится к неразрушающим методам контроля. Время анализа одного образца с учетом подготовки поверхности не превышает 20–30 мин. Таким образом, исходя из сказанного выше, микрорентгеноспектральный анализ — один из наиболее универсальных средств определения состава неизвестного материала. К сожалению, стоимость такого прибора очень высока и недоступна основной массе отечественных предприятий. Кроме того, точность определения примесных элементов в исследуемом материале (при концентрации менее 0,5%) низкая.

Описанный метод является разновидностью рентгенофлуоресцентного анализа. Этот метод анализа, с нашей точки зрения, является одним из наиболее универсальных. Он обладает всеми преимуществами описанного выше микрорентгеноспектрального анализа и в то же время у него значительно выше предел обнаружения элементов, точность и воспроизводимость. Однако этот метод пока не получает широкого распространения из-за высокой стоимости оборудования (100–200 тыс. дол. США). В последнее время появилось большое количество портативных рентгенофлуоресцентных анализаторов, но они, как правило, рассчитаны на узкий круг элементов и обладают очень низкой чувствительностью и

воспроизводимостью, о чем производители скромно умалчивают.

Для определения содержания элементов концентрацией ниже 1% используют атомно-эмиссионную спектроскопию. Атомно-эмиссионная спектроскопия представлена в ИЦ спектрометром «SPECTROFLAME-ICP» фирмы SPECTRO ANALITICAL INSTRUMENTS (Германия) и спектрометром «ЭМАС-200».

Спектрометр «SPECTROFLAME-ICP» – это атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения для многоэлементного анализа жидкостей. Исследуемый образец переводят в жидкое состояние и затем подвергают анализу. При этом образец жидкой пробы засасывается в распылитель перистальтическим насосом. Распылитель переводит образец в состояние мелкодисперсного тумана и инжeksiрует его в систему. В распылительной камере отделяются более крупные капельки, так что в плазменную горелку вдуваются самые мелкие капельки размерами 2–10 мкм. В аргоновой плазме происходит возбуждение атомов образца. Температура в плазме достигает 10000–12000°C, при этом возбуждаются не только атомы, но и ионы. Излучение проходит через входную оптику и линзу, попадает в монохроматор, пройдя через входную щель, фокусируется на голографической решетке и диспергируется вдоль фокальной кривой и через выходные щели попадает на фотоумножители, преобразующие его в электрический ток. Электрический ток фотоумножителей затем преобразуется в цифровую форму.

Точность количественного анализа достигает 0,01 мг/л. При анализе используются 64 канала для элементов и фона в диапазоне 165–800 нм. Прибор характеризуется исключительной надежностью, температурной стабилизации не требуется. Метод эмиссионной спектрометрии является сравнительным методом, в связи с этим прибор должен быть калиброван по образцам с известными концентрациями определяемых элементов. Измеряя интенсивность спектральных линий определяемых элементов в образцах с известной концентрацией, опытным путем устанавливается зависимость между интенсивностью и концентрацией.

При высокой стабильности и высокой чувствительности спектрометр «SPECTROFLAME-ICP» обладает рядом недостатков. Для проведения анализа требуется применение инертных газов (аргон, гелий) очень высокой чистоты (99,99%), что само по себе имеет высокую стоимость, особенно если учесть высокий расход газа (12–15 л/мин). Кроме того, высокие требования предъявляются к чистоте химических растворителей, которые должны иметь марку не ниже «хч».

В отличие от спектрометра «SPECTROFLAME-ICP» атомно-эмиссионный спектрометр «ЭМАС-

200» оптимальным образом сочетает в себе высокие аналитические качества с низкой стоимостью прибора. «ЭМАС-200» – прибор, созданный на кафедре лазерной физики и спектроскопии Белгосуниверситета. Создателям «ЭМАС-200» удалось решить проблему электрометрической регистрации полного спектра пробы, используя в качестве детектора фотодиодную линейку, состоящую из 1024 элементов. Появление такого прибора ознаменовало собой переход на новый уровень качества в спектральном анализе. В перспективе эти приборы постепенно вытеснят более сложные в эксплуатации и более дорогостоящие квантометры, где в качестве детектора используются фотоумножители.

На рынке аналитического приборостроения приборы такого типа появились около 6 лет назад (спектрометры OneSpark фирмы Thermo Optec Corp.), в то время как в ИЦ ГНУ порошковой металлургии прибор эксплуатируется уже в течение 9 лет. Технические и аналитические параметры «ЭМАС-200» подробно описаны в работах [1–4]. Мы хотели бы кратко обобщить опыт работы на атомно-эмиссионном спектрометре «ЭМАС-200» и показать возможности использования данного прибора как в исследовательских, так и в практических целях.

«ЭМАС-200» предназначен для качественного и количественного определения содержания химических элементов в исследуемых пробах различной природы (металлические сплавы, биологические объекты, продукты нефтехимии и т. д.) на основе анализа эмиссионных спектров. Входящие в состав установки монохроматор, а также система регистрации и компьютерной обработки предназначены для формирования и одновременной регистрации не менее 200 спектральных линий. «ЭМАС-200» имеет ряд преимуществ по сравнению с выпускаемыми импортными многоканальными спектрометрами: в качестве источника возбуждения спектров может использоваться любой серийный генератор как искровой, так и дуговой; не требуется термостатирования помещения, анализ проводится в воздушной среде – отсутствует необходимость использования инертных газов; может использоваться любой автоматизированный полихроматор, позволяющий выбирать аналитический регион в диапазоне 180–800 нм с различным разрешением. Пробы к анализу подготавливаются обычными методами, используемыми в спектральном анализе и не требуют каких-либо специальных процедур.

До последнего времени прибор работал под управлением программы «Маска», созданной в системе MS-DOS. В настоящее время прибор оснащен новой программой анализа в системе Windows. Новая программа дает широкие возможности работы как в пользовательском режиме, так и в исследовательском. Пользовательский

режим позволяет выбирать методику анализа, калибровать прибор по стандартным образцам (а при последующих анализах проводить рекалибровку прибора, что значительно сократит время анализа) и проводить непосредственно сам анализ. Сохранение спектров в методике анализа дает возможность обращения к сохраненному спектру с целью определения элементов, которые не задавались в первоначальном анализе (так называемый «анализ после анализа»).

В исследовательском режиме аналитик может создавать новые методики элементопределения, используя базу данных аналитических линий элементов; изучать спектры при различных режимах возбуждения; решать нестандартные аналитические задачи и т.д.

ИЦ как хозрасчетная организация выполняет исследования по заявкам предприятий и организаций различного профиля деятельности. В связи с такой спецификой работы было разработано большое число методик по определению элементного состава самых различных материалов металлической и неметаллической природы. Кратко остановимся на разработанных в ИЦ методиках для наиболее распространенных материалов и сплавов.

Использование спектрометра «ЭМАС-200» позволяет оперативно, с высокой точностью проводить анализ бронз и латуней по всем примесным элементам, регламентированных соответствующими ГОСТ, что оптимально для массовых анализов в литейном производстве. Кроме анализа примесных элементов, нами была разработана методика определения содержания меди в латунях. Это является важным при идентификации латуни, так как известно, что марка латуни определяется содержанием в ней меди. Для определения содержания меди нормативной документацией рекомендуются гравиметрический электролитический и титриметрические методы анализа, что связано с большими материальными и временными затратами. Анализ же на «ЭМАС-200» не требует никакой предварительной обработки образца и время проведения анализа (без учета построения градуировочного графика) не превышает 5 мин.

С помощью «ЭМАС-200» можно с достаточной степенью точности проводить анализ как алюминия технически чистого, так и литейных и деформируемых алюминиевых сплавов, используя дуговой режим возбуждения спектра. В отличие от традиционно используемого искрового режима возбуждения спектра регистрация в дуговом режиме позволяет снизить продолжительность анализа в 2–3 раза.

Применение спектрометра «ЭМАС-200» позволило значительно упростить и ускорить анализ чистого свинца. Согласно нормативной документации, определение содержания некоторых при-

месей в свинце, в частности висмута, серебра, меди, следует проводить в искровом режиме возбуждения спектра, определение других элементов, таких, как натрий, кальций, магний, мышьяк и другие – в режиме дуги постоянного тока. При этом пробы и стандартные образцы необходимо измельчать напильником и набивать ими кратер угольного электрода. Разработанная в ИЦ методика позволяет определять все примеси в чистом свинце в режиме дуги переменного тока без всякой пробоподготовки, требуется только зачистка поверхности.

Применение данного прибора особенно актуально при анализе чистых материалов, когда необходимо установить наличие примесей в количестве 10^{-1} – 10^{-4} %. Эти возможности прибора были использованы нами при разработке методик анализа благородных металлов, в частности золота, серебра, платины, палладия. Согласно нормативной документации, перед выполнением анализа навеску пробы драгоценного металла нужно растворить в соответствующих кислотах или сплавить в королек. Это связано с большими расходами драгоценных металлов, с использованием реактивов высокой чистоты и длительностью анализа. Разработанные нами методики позволили значительно упростить и ускорить саму процедуру анализа и существенно снизить расход драгоценных металлов.

Нами были разработаны и успешно применяются в практике работы ИЦ методики определения высоких содержаний хрома, никеля, молибдена, маргана, ванадия, вольфрама и других элементов в легированных сталях различных марок. Анализ проводится в режиме дуги переменного тока, время анализа одного образца без учета времени построения градуировочного графика не превышает 5 мин.

Таким образом, используя атомно-эмиссионный спектрометр «ЭМАС-200», можно успешно решать аналитические задачи любой сложности. Широкое применение такого прибора в заводских лабораториях предприятий Республики Беларусь позволит гарантировать качество анализа и эффективный контроль производства.

Необходимо подчеркнуть, что разработчики прибора продолжают работы по его усовершенствованию. Ведутся работы по разработке нового генератора, имеющего небольшие размеры, компактного, со стабильным режимом работы. Проводятся исследования по повышению чувствительности прибора, возможностью определять следовые количества примесей порядка 10^{-4} – 10^{-5} %, что возможно сейчас только на дорогостоящих рентгенофлуоресцентных спектрометрах. Исходя из сказанного выше и опираясь на девятилетний опыт работы, мы с полной уверенностью можем рекомендовать предприятиям республики атомно-эмиссионный спектрометр «ЭМАС-200».

В заключение следует отметить, что в ИЦ ГНУ ИПМ, кроме перечисленных выше спектральных методов исследования, используются все традиционные методы механических, металлографических, химических и других видов испытаний материалов. Испытательный центр гарантирует заказчикам высокое качество и достоверность проведенных исследований.

Литература

1. Коваленко М.Н., Загогин А.П., Чекан В.А., Маркова Л.В., Коледа В.В., Турутин А.Ф. Применение атомно-эмиссионного спектрометра «ЭМАС-

200Д» в многоэлементном анализе металлов и сплавов // Завод. лаб. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 4. С. 24–26.

2. Коваленко М.Н., Чекан В.А., Маркова Л.В., Коледа В.В., Турутин А.Ф. Разработка методики анализа алюминия с использованием атомно-эмиссионного спектрометра «ЭМАС-200Д» // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. № 1. С. 22–24.

3. Коваленко М.Н., Чекан В.А., Маркова Л.В., Игнатенко С.П., Коледа В.В., Турутин А.Ф. К вопросу о точности результатов анализа при работе на атомно-эмиссионном спектрометре «ЭМАС-200Д» // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 7. С. 22–23.

4. Коваленко М.Н., Чекан В.А., Маркова Л.В., Коледа В.В., Турутин А.Ф. Аналитический контроль в металлургическом производстве // Литье и металлургия. 2001. № 4. С. 127–130.

