

ВИАМ/2015-Тр-01-09



УДК 535.853.22

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-9-9

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НА СОВРЕМЕННЫХ ОПТИКО-
ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРАХ СТЕРЖНЕВЫХ
СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА СПЛАВОВ ДЛЯ
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

О.М. Проценко

Январь 2015

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

О.М. Проценко¹

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НА СОВРЕМЕННЫХ ОПТИКО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРАХ СТЕРЖНЕВЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА СПЛАВОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Выпущенные в 40–70-е годы прошлого века стандартные образцы в виде стержней диаметром 6–15 см не подходят для современных спектрометров, нужны стандартные образцы диаметром 17–40 мм. В настоящее время в ВИАМ выпускаются стандартные образцы диаметром 30–40 мм. Ранее выпущенные стандартные образцы в виде стержней используются со специальными адаптерами. Исследовалась возможность применения стержневых стандартных образцов титанового сплава ОТ4 для градуировки спектрометра Q8Magellan и последующего анализа с ее (градуировки) использованием образцов диаметром 30–40 мм. Построены градуировочные графики. Установлено, что среднее квадратическое отклонение при анализе стержневых образцов диаметром 11 мм и образцов диаметром 30–40 мм практически не отличается. Погрешность измерений соответствует требованиям нормативной документации.

Ключевые слова: *государственный первичный эталон, стандартные образцы, аттестованные элементы, опτικο-эмиссионный спектрометр, адаптеры.*

О.М. Protsenko

APPLICATION OF THIN STANDARD SPECIMENS OF ALLOY COMPOSITION FOR SPECTRAL ANALYSIS IN MODERN OPTICAL EMISSION SPECTROMETERS

The certified reference specimens (CRMs) in the form of rods of 6–15 cm diameter manufactured in 1940–1970 do not fit for modern spectrometers. Standard specimens of 17–40 mm are needed. At present VIAM manufactures CRMs with diameter of 30–40 mm. CRMs in the form of rods, turned out earlier are used with special adapters. A possibility of application of OT4 titanium alloy rod-CRMs for graduation of Q8Magellan spectrometer was studied. Then analysis of 30–40 mm diameter specimens is performed according to graduation. Calibration graphs were plotted. It was shown, that the root-mean-square errors of measurement of rod-CRMs with diameter of 11 mm and CRMs with diameter of 40 mm does not differ practically. The measurement error is in accordance with requirements of standard documentation.

Key words: *State Primary Standard, certified reference materials, certificated chemical elements, optical emission spectrometer, adapter.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Важнейшим условием выпуска качественной продукции металлургии является наличие аналитического контроля химического состава выпускаемых сплавов. Контроль химического состава сплавов в настоящее время невозможно представить без экспрессных спектральных методов анализа [1]. Для проведения градуировок спектральных приборов, в частности оптико-эмиссионных спектрометров, необходимы монолитные стандартные образцы состава сплавов [2].

В ВИАМ с 40-х годов прошлого столетия был начат выпуск стандартных образцов (СО) состава сплавов (ранее такие образцы назывались эталонами). Необходимость выпуска эталонов диктовалась в те годы стремительным развитием материаловедения, разработкой новых сплавов авиационного назначения, развитием спектроскопии и совершенствованием приборов для нее. Эталоны были необходимы для градуировки спектрографов при выполнении спектральных экспресс-анализов химического состава сплавов. Выпускались эталоны в виде стержней диаметром 6–15 мм. Первые эталоны, выпущенные в ВИАМ, были на алюминиевой и железной основах. Позднее был налажен выпуск эталонов на магниевой и никелевой основах. В настоящее время разрабатываются и находят применение в авиакосмической технике и на предприятиях авиационного и машиностроительного комплекса современные высоколегированные жаропрочные никелевые сплавы для лопаток газотурбинных двигателей и дисков турбин, а также сплавы для деталей горячего тракта и др.; разрабатываются новые алюминиевые сплавы систем Al–Li, Al–Cu–Li и др. Это позволяет решить задачи совершенствования авиакосмической техники – повышение ресурса и надежности, снижение массы [3–7], поэтому требуются стандартные образцы состава сплавов для контроля качества полуфабрикатов и изделий [8]. За эти годы в ВИАМ накоплен большой опыт по выпуску СО различных типов и форм [9–11].

В настоящее время в ВИАМ продолжают работы по выпуску отраслевых (ОСО) и государственных (ГСО) стандартных образцов состава сплавов на никелевой, магниевой, алюминиевой, титановой и железной основах. Аттестация ГСО проводится совместно с ФГУП «ВНИИОФИ» с использованием государственного первичного эталона ГЭТ 196–2011 [12–16].

Специалисты, применяющие для оптико-эмиссионного анализа металлов и сплавов современное оборудование, знают, что выпущенные в 40–70-е годы прошлого века СО в виде стержней диаметром 6–15 мм и длиной 100–120 мм не подходят для современных спектрометров по размерам. Важным отличием современных спектрометров от

спектрометров старого поколения является расположение электрода. Электрод располагается снизу, а анализируемый образец устанавливается на аналитический столик сверху. Это новшество в конструкции современных спектрометров дало возможность более точно сфокусировать оптический сигнал и установить расстояние между электродом и анализируемой пробой. Вместе с этим возникла необходимость в СО большего диаметра – от 16 до 70 мм. Широкий выпуск СО таких размеров был начат в стране в 80-годы прошлого века. Но уже в 90-е годы объем выпуска СО для спектрального анализа снизился. За эти годы накопился дефицит СО состава сплавов для спектрального анализа, который предприятиям, производящим СО, за короткое время восполнить будет сложно. Дорогостоящие импортные СО часто не подходят по химическому составу для анализа сплавов отечественного производства.

Одним из выходов из создавшегося положения является использование стержневых СО, выпущенных в прежние годы с продленным сроком действия, со специальными адаптерами (переходниками). В настоящее время почти во всех фирмах, поставляющих спектральное оборудование, можно приобрести наборы адаптеров для различных по форме образцов. Для деталей нестандартных форм возможно применение переходников, разработанных на предприятиях. Перед применением на конкретном предприятии для конкретного сплава и комплекта СО необходимо провести исследование влияния адаптера на результаты анализа. Конструктивные особенности адаптера могут отрицательно сказаться на показателях сходимости и воспроизводимости результатов измерений.

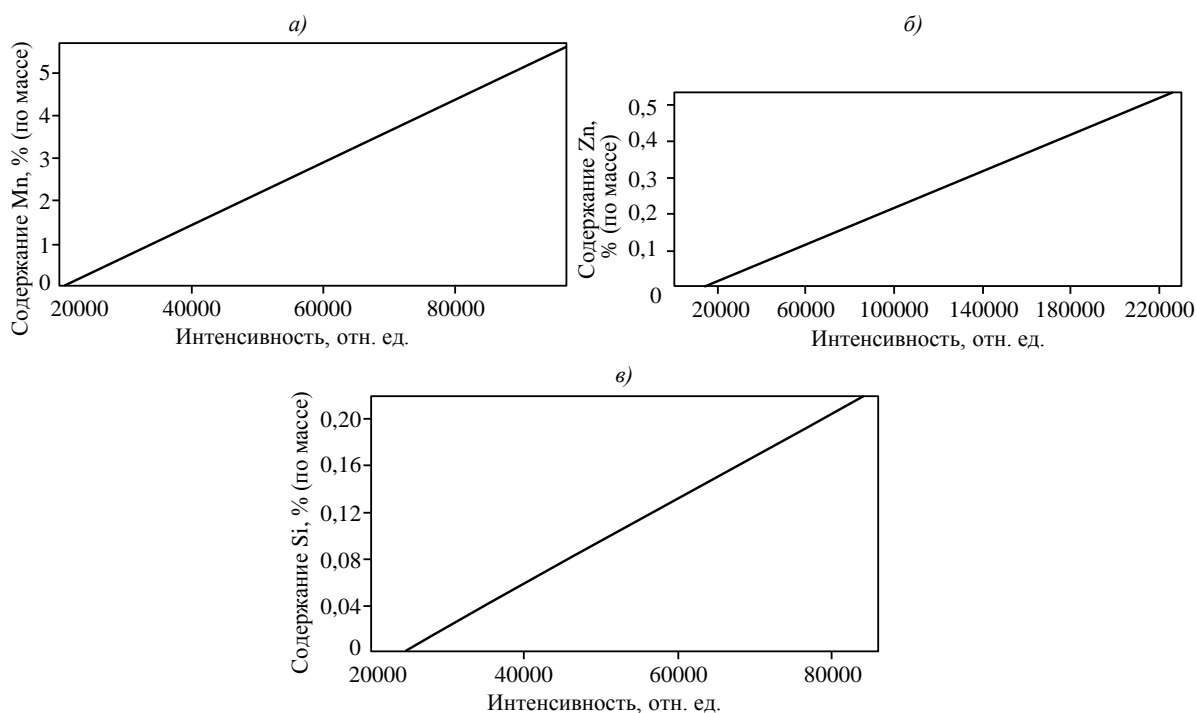
Материалы и методы

В настоящее время в ВИАМ для анализа легких сплавов с матрицей на основе алюминия, титана и магния используется многоканальный (128 каналов) оптико-эмиссионный спектрометр Q8Magellan фирмы Bruker (Германия). Прибор укомплектован устройством для очистки инертных газов. Для использования в работе имеющихся стандартных образцов прежних лет выпуска в форме стержней диаметром 6–15 мм закуплен комплект адаптеров: для тонких пластин и фольги с фиксирующей гайкой, для проволоки диаметром 1–5 мм, для проволоки диаметром 3–12 мм, для образцов с малыми размерами высотой до 8 мм. Наиболее часто применяются: адаптер для проволоки диаметром 3–12 мм в виде патрона с кулачками и адаптер для тонких пластин и фольги с фиксирующей гайкой.

Для исследования влияния адаптеров на результаты оптико-эмиссионного анализа выбран комплект стандартных образцов титанового сплава ОТ4 (ОСО 108-00/112-00). Эти стандартные образцы выпущены в двух видах – диаметром 15 и 35 мм.

Результаты

С помощью спектрометра Q8Magellan с использованием стержневых стандартных образцов и адаптеров получены градуировочные графики (см. рисунок).



Градуировочные графики для определения марганца (а), циркония (б) и кремния (в) в сплаве ОТ4

Измерения для построения градуировочных графиков проводили при стандартных настройках, предлагаемых программным обеспечением к прибору (QMatrix). В предлагаемую программным обеспечением базу стандартных образцов дополнительно внесены стандартные образцы титанового сплава ОТ4 (ОСО 108-00/112-00) с индексами 33÷35. Для каждого образца проводили не менее трех измерений. Все работы по подготовке данных для построения градуировочных графиков проводили с функцией матричной коррекции. С помощью этих графиков получены коэффициенты корреляции: 0,999 – для марганца ($\lambda=263,8$ нм); 0,996 – для циркония ($\lambda=349,6$ нм); 0,997 – для кремния ($\lambda=251,6$ нм).

Проведен анализ производственной пробы сплава ОТ4 с помощью построенных градуировочных графиков с использованием адаптеров и СО диаметром 15 мм и име-

ющихся рабочих графиков, построенных по СО диаметром 35 мм. Установлено, что средние квадратические отклонения (СКО), полученные при определении указанных выше элементов с использованием СО диаметром 15 и 35 мм, практически не отличаются. Погрешность измерений не превышает значений, установленных ГОСТ 23902.

Обсуждение и заключения

Перед использованием на предприятиях адаптеров для спектрального оптико-эмиссионного анализа необходимо провести пробные работы по градуировке оборудования. На следующем этапе необходимо использовать полученные градуировочные графики при проведении анализа на образцах одного и того же материала СО различной формы. Вывод о возможности использования адаптеров для образцов анализируемых сплавов конкретной формы можно сделать после расчетов и сравнения погрешности измерения по ГОСТ 23902.

При получении неудовлетворительных результатов при работе с магниевыми и алюминиевыми сплавами необходимо провести дополнительную зачистку боковых поверхностей СО и анализируемых проб; возможно также, что одна из причин – недостаточное прижатие кулачков патрона адаптера.

Отраслевые стандартные образцы (ОСО) легких сплавов

Основа	ОСО	Размеры образцов (количество в комплекте)	Аттестованные элементы
Алюминий	В93	Ø7×(100–120) мм (4 шт.)	Mn, Cu, Zn, Fe, Si, Ti, Mg
	В96	Ø7×(100–120) мм (5 шт.)	Cu, Mg, Mn, Fe, Si, Zn, Ti, Cr, Zr
	ВАЛ8	Ø(7–8)×100 мм (5 шт.)	Cu, Mg, Si, Mn, Zn, Fe, Zr, Cd, Ti, Be
	ВАЛ10	Ø(7–8)×100 мм (6 шт.)	Cu, Mn, Ti, Cd, Mg, Fe, Si, Zn, Zr
	Д16	Ø(6–8)×(100–120) мм (8 шт.)	Cu, Mg, Mn, Fe, Si
	1177	Ø(6–8)×(100–120) мм (4 шт.)	Cu, Mg, Mn, Fe, Ti, Si
	1151	Ø(6–8)×(100–120) мм (5 шт.)	Cu, Mg, Mn, Fe, Ti, Si, V, Co
	АЛ5	Ø(6–8)×110 мм (4 шт.)	Si, Mg, Cu, Ti, Cr, Ni, Fe, Mn, Zn, Pb, Sb, Sn
	1420	Ø7×100 мм (5 шт.)	Mg, Li, Zr, Mn, Fe, Si, Cu
	В300	Ø(6–7)×100 мм (5 шт.)	Mg, Mn, Cu, Ni, Si, Fe, Ti, Mo, Cr
Титан	ВТ14	Ø11×(80–100) мм (3 шт.)	Al, Mo, V, Fe, Si, Zr
	ВТ3-4-5	Ø11×(80–95) мм (3 шт.)	Mo, Cr, Al, Mn, Si, Fe
	ВТ6	Ø17×(100–120) мм (3 шт.)	Al, V, Fe, Si
	ВТ22	Ø11×100 мм (3 шт.)	Al, Mo, V, Zr, Cr, Fe, Si
	ВТ20	Ø11×100 мм (4 шт.)	Al, Zr, Mo, V, Si
Магний	МЛ8	Ø11×100 мм (4 шт.)	Zn, Zr, Cd
	МЛ10	Ø11×100 мм (3 шт.)	Nd, Zr, Zn
	МА8	Ø11×100 мм (4 шт.)	Ce, Mn, Al, Zn, Cu, Si
	МА18	Ø11×100 мм (4 шт.)	Li, Zn, Al, Mn, Co

В таблице приведен перечень имеющихся отраслевых стандартных образцов состава легких сплавов в форме стержней, которые можно приобрести в ВИАМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов Ю.А. Спектральный анализ в аналитическом контроле металлургического производства //Стандартные образцы. 2012. №1. С. 3–6.
2. Шаевич А.Б. Стандартные образцы для аналитических целей. М.: Химия. 1987. 184 с.
3. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е. и др. Современные технологии получения прутковых заготовок из литейных жаропрочных сплавов нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 97–105.
4. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 36–52.
5. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Висик Е.М., Рассохина Л.И., Тимофеева О.Б. Жаропрочные никелевые сплавы низкой плотности //Литейное производство. 2012. №6. С. 5–11.
6. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
7. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А. Развитие процесса направленной кристаллизации лопаток ГТД из жаропрочных сплавов с монокристаллической и композиционной структурой //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 3–8.
8. Семенко Н.Г., Панеева В.И., Лахов В.М. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. М.: Изд. стандартов. 1990. 287 с.
9. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н. Опыт разработки стандартных образцов авиационных сплавов //Мир измерений. 2012. №8. С. 31–35.
10. МИ 2589–2000. Общие методические рекомендации по применению положений ГОСТ 8.315 при разработке и применении стандартных образцов. Екатеринбург: Изд-во УНИИМ Госстандарта России. 2000.
11. ГОСТ 8.315. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
12. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Гундобин Н.В., Титов В.И. Разработка стандартных образцов состава сплавов авиационного назначения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 393–398.

13. Федеральный закон от 26 июля 2008 г. №102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений». Ст. 12 «Утверждение типа стандартных образцов или типа средств измерений».
14. Каблов Е.Н., Морозов Г.А., Крутиков В.Н., Муравская Н.П. Аттестация стандартных образцов состава сложнoleгированных сплавов с применением эталона //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 9–11.
15. Козьмин В.А., Федорова С.Ф., Щукина М.Ю. Государственные стандартные образцы сталей, сплавов и чугунов с аттестованными содержаниями микропримесей. Проблемы и успехи //Стандартные образцы. 2008. №2. С. 44–51.
16. Налобин Д.П., Осинцева Е.В. Способы сличения стандартных образцов состава веществ и материалов //Стандартные образцы. 2006. №2. С. 36–43.

REFERENCES LIST

1. Karpov Ju.A. Spektral'nyj analiz v analiticheskom kontrole metallurgicheskogo proizvodstva [Spectral analysis in analytical control of metallurgical production] //Standartnye obrazcy. 2012. №1. С. 3–6.
2. Shaevich A.B. Standartnye obrazcy dlja analiticheskikh celej [Standard samples for analytical purposes]. M.: Himija. 1987. 184 s.
3. Kablov E.N., Sidorov V.V., Kablov D.E. i dr. Sovremennye tehnologii poluchenija prutkovykh zagotovok iz litejnyh zharoprochnykh spлавov novogo pokolenija [Modern technology of bar stock from the casting of superalloys new generation] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. S. 97–105.
4. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. Nikelevye litejnye zharoprochnye splavy novogo pokolenija [Casting nickel superalloys new generation] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. S. 36–52.
5. Petrushin N.V., Ospennikova O.G., Visik E.M. i dr. Zharoprochnye nikelevye splavy nizkoj plotnosti [Heat-resistant nickel alloys, low density] //Litejnoe proizvodstvo. 2012. №6. S. 5–11.
6. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of development of materials and processing technologies for the period up to 2030] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. S. 7–17.
7. Kablov E.N., Bondarenko Ju.A., Echin A.B., Surova V.A. Razvitie processa napravlennoj kristallizacii lopatok GTD iz zharoprochnykh spлавov s monokristallicheskoj i

- kompozicionnoj strukturoj [The development process of directional solidification of the gas turbine engine blades superalloys with a single-crystal structure and composition] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 3–8.
8. Semenko N.G., Paneeva V.I., Lahov V.M. Standartnye obrazcy v sisteme obespechenija edinstva izmerenij [Standard samples in the system for ensuring the uniformity of measurements]. M.: Izd. standartov. 1990. 287 s.
 9. Letov A.F., Karachevcev F.N. Opyt razrabotki standartnyh obrazcov aviacionnyh splavov [Experience in the development of standard samples aviation alloys] //Mir izmerenij. 2012. №8. S. 31–35.
 10. MI 2589–2000. Obshhie metodicheskie rekomendacii po primeneniju polozhenij GOST 8.315 pri razrabotke i primenenii standartnyh obrazcov [General guidance on the application of the provisions of GOST 8.315 in the development and application of standard samples]. Ekaterinburg: Izd-vo UNIIM Gosstandarta Rossii. 2000.
 11. GOST 8.315. Standartnye obrazcy sostava i svojstv veshhestv i materialov. Osnovnye polozhenija [Standard samples of composition and properties of substances and materials. fundamentals].
 12. Letov A.F., Karachevcev F.N., Gundobin N.V., Titov V.I. Razrabotka standartnyh obrazcov sostava splavov aviacionnogo naznachenija [Development of standard samples of alloys aviation applications] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. C. 393–398.
 13. Federal'nyj zakon ot 26 ijulja 2008 g. №102-FZ «Ob obespechenii edinstva izmerenij». St. 12 «Utverzhdenie tipa standartnyh obrazcov ili tipa sredstv izmerenij» [Federal Law of July 26, 2008 №102-FZ «On ensuring the uniformity of measurements». Art. 12 «Type approval of reference materials or type of measuring»].
 14. Kablov E.N., Morozov G.A., Krutikov V.N., Muravskaja N.P. Attestacija standartnyh obrazcov sostava slozhnolegirovannyh splavov s primeneniem jetalona [Certification of standard samples of complex alloys using standard] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №2. C. 9–11.
 15. Koz'min V.A., Fedorova S.F., Shhukina M.Ju. Gosudarstvennye standartnye obrazcy stalej, splavov i chugunov s attestovannymi sodержanijami mikroprimesej. Problemy i uspehi [State standard samples of steel and cast iron alloys with certified contents of trace. Problems and successes] //Standartnye obrazcy. 2008. №2. C. 44–51.

16. Nalobin D.P., Osinceva E.V. Sposoby slichenija standartnyh obrazcov sostava veshhestv i materialov [Methods for comparison of standard samples of substances and materials] //Standartnye obrazcy. 2006. №2. С. 36–43.