

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ НА ОБЪЕКТАХ ГИДРОЭНЕГЕТИКИ РОССИИ

Матюшечкин С.Н., Фотина Н.В., Петрунников С.В., Фотин С.В.

(ОАО «НИИЭС» г. Москва, Россия)

Тел./Факс: +7 (964) 5890414; E-mail: Fotin.sv@niies.ru

Abstract: The paper presents an experiments using a portable X-ray analyzer S1 TITAN and stationary Q8 MAGELLAN SPARK Optical Emission Spectrometry CLASS HI-END on the basis for photomultiplier multimatrix analisys for determine the grade of steel equipment of hydropower plants.

Key words: hydropower plant, hydraulic structures equipment, photomultiplier multimatrix analisys, X-ray analyzer.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) относится к физическим методам элементного анализа состава анализируемых объектов, содержащих элементы от Са ($Z=20$) до U ($Z=92$). Диапазон определяемых содержаний – от 0,0001 до 100%. Особенностью метода РФА является возможность одновременного выполнения анализа качественного состава и количественного содержания элементов в сложных многокомпонентных смесях с погрешностью $10^{-2}\%$ при достаточно малых образцах пробы, в пределах нескольких граммов. Методом РФА могут обрабатываться как твердые, так и жидкие образцы. Метод этот неразрушающий. Метод является экспрессным, даже в ручном управлении время анализа не превышает 100с. Метод РФА многоэлементный, позволяет определить свыше 30 элементов одновременно. На современных приборах процесс анализа полностью автоматизирован. Уникальные возможности метода РФА позволяют его использовать в различных областях науки и техники, а также в технологических процессах в качестве инструмента контроля. Так, например, в металлургии, горнодобывающей и горно-перерабатывающей промышленности определяют состав сплавов и степень обогащения руд. В машиностроении метод используется для контроля ресурсов двигателей. В целлюлозно-бумажном производстве определяют примеси в целлюлозе для химической переработки, состав наполнителей и качество реагентов. В экоаналитических лабораториях определяют с помощью данного метода содержание металлов в сточных водах, почвах, донных отложениях, в кормах и других объектах окружающей среды. К достоинству метода следует отнести также относительно простую технологию пробоподготовки. Методом РФА исследуют жидкости, порошки (однородные, чаще всего таблетки) и компактные твердые тела.

Целью эксперимента являлось:

- определение химического состава фрагмента камеры рабочего колеса (образец №1) размером 230x230x30 мм, рис.1;
- определение химического состава шпильки (образец №2) размером O55x340 мм, рис.2;
- определение марки стали на основании химического состава данных образцов в автоматическом режиме с помощью библиотек марок сталей прибора S1 Titan;
- определение химического состава на искровом оптико-эмиссионном спектрометре класса Hi-End на базе фотоумножителей для многоматричного анализа Q8 Magellan;



а)



б)

Рис.1. Образец №1. Фрагмент камеры рабочего колеса.
а) лицевая сторона б) тыльная сторона



Рис. 2. Образец №2. Шпилька



а) лицевая сторона



б) тыльная сторона

Рис. 3. Образец № 3

Исследование образцов № 1 и № 2 проводилось с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра фирмы Bruker S1Titan.

В портативном рентгенофлуоресцентном спектрометре фирмы Bruker S1Titan диапазон определяемых элементов от Mg до U (в зависимости от комплектации).

Как известно, рентгеновские лучи обладают, с физической точки зрения, той же самой природой, что и видимый свет. Видимый свет можно описать как электромагнитное излучение, различные цвета которого (например, цвета радуги) интерпретируются как различные длины волн. Диапазон длин волн электромагнитного излучения простирается от километрового диапазона радиоволн до пикометрового диапазона (10-12 м) жесткого гамма-излучения представлены в таблице 1.

Таблица 1 -Диапазон энергий и длин волн электромагнитного излучения

| Диапазон энергий (кэВ) | Диапазон длин волн | Название |
|------------------------|----------------------|---|
| $< 10^{-7}$ | от см до км | Радиоволны (короткие, средние, длинные волны) |
| $< 10^{-3}$ | от мкм до см | Микроволны |
| $< 10^{-3}$ | от мкм до мм | Инфракрасное излучение |
| 0,0017 - 0,0033 | от 380 до 750 нм | Видимый свет |
| 0,0033 - 0,1 | от 10 до 380 нм | Ультрафиолетовое излучение |
| 0,11 - 100 | от 0,01 до 12 нм | Рентгеновское излучение |
| 10 - 5000 | от 0,0002 до 0,12 нм | Гамма-излучение |

В последующем для длины волны λ (= лямбда) будет применяться единица измерения нанометр (нм = 10^{-9} м), а для энергии E - единица измерения килоэлектрон-вольт (кэВ). Рентгенофлуоресцентный анализ охватывает следующие диапазоны энергий или длин волн:

$$E = 0,11 - 60 \text{ кэВ}$$

$$\lambda = 11,3 - 0,02 \text{ нм}$$

Наряду с волновыми свойствами свет обладает также и корпускулярными свойствами. В связи с этим мы обычно употребляем термин фотон или квант света. В последующем мы будем использовать обозначение кванты или рентгеновские кванты. В качестве единицы измерения интенсивности мы употребляем число рентгеновских квантов, измеренных за секунду, имп/с (= количество импульсов за секунду) или кимп/с (= количество килоимпульсов за секунду).

Электромагнитное излучение может возникнуть всегда, когда электрически заряженные частицы, особенно электроны, в результате какого-то изменения теряют энергию своего состояния движения. Это может произойти, например, при торможении, изменении направления движения или переходе на более низкий энергетический уровень в электронной оболочке атома. В генерации рентгеновского

излучения в диапазоне рентгеновской аналитики важную роль играют процессы торможения электронов и их переходы с некоторого энергетического уровня в электронной оболочке атома на более низкий уровень. Для понимания процессов, происходящих в электронной оболочке атома, необходимо остановиться на модели атома Бора.

Модель атома Бора описывает строение атома в виде атомного ядра, окруженного электронными оболочками (рис. 4):

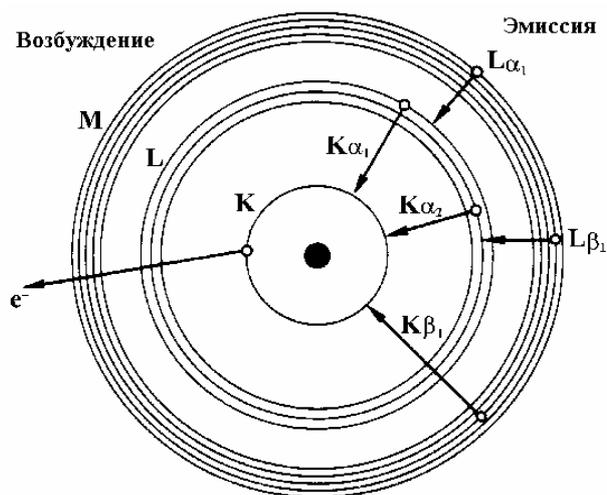


Рис .4. Модель атома Бора

Задача рентгеновской флуоресценции заключается в качественном и количественном определении химических элементов на основе измерения их характеристических спектров. К тому же необходимо вызвать эмиссию рентгеновских лучей тех химических элементов, которые представлены в пробе. Так как характеристические рентгеновские лучи образуются только при переходе электронов оболочки на нижние, незаполненные энергетические уровни атома, то должен быть применен метод, при котором становится возможным удаление электронов с самых внутренних оболочек атома. К тому же внутренним электронам необходимо передать энергию большую, чем их энергия связи в атоме.

Для этого существуют различные возможности:

- Облучение элементарными частицами достаточной энергии (электроны, протоны, α-частицы,...), которые при процессе столкновения передают электронам оболочки энергию, необходимую для их удаления из атома.
- Облучение рентгеновскими или гамма-лучами радионуклидов.
- Облучение рентгеновскими лучами из рентгеновской трубки.

Применение рентгеновской трубки оказывается здесь технически наиболее простым и наиболее безопасным с точки зрения защиты от радиации решением (рентгеновская трубка может быть выключена, а радионуклид нет).

В рентгеновской трубке электроны ускоряются в электрическом поле и устремляются к материалу мишени, где они тормозятся. Технически это реализуется таким образом, что между нагретым катодом (например, спиральная нить накала) и анодом из подходящего материала прикладывается сильное электрическое поле. Электроны испускаются из нагретого материала катода и ускоряются, благодаря приложенному высокому напряжению, в направлении анода. Далее они проникают в материал анода и теряют там свою энергию в результате торможения. Только малая часть энергетических потерь электронов (прим. 1-2 % на материал анода) испускается в

виде рентгеновских квантов. Большая часть энергии уходит на нагрев материала анода. Отсюда следует, что анод должен охлаждаться. Технически это реализуется с помощью подключения циркуляционного контура водяного охлаждения.

Часть энергетических потерь электрона, которая эмитируется в виде рентгеновских квантов, может находиться между нулем и максимальной энергией, которая была приобретена электроном, благодаря ускорению в электрическом поле. Если между анодом и катодом приложено напряжение 30 кВ (киловольт), то электроны приобретают энергию 30 кэВ (килоэлектрон-вольт) при прохождении этого напряжения. (Определение: 1 эВ = энергия, которую приобретает электрон при прохождении напряжения 1 В).

При торможении в материале анода может быть достигнута максимальная рентгеновская энергия 30 кэВ, то есть распределение многих рентгеновских квантов по энергиям лежит в диапазоне от нуля до максимальной энергии. Представляя интенсивность этого вида рентгеновских лучей в зависимости от энергии, получают спектр тормозного излучения трубки.

Все рентгеновские трубки работают по одинаковому принципу: ускорение электронов в электрическом поле и их торможение в подходящем материале анода. При этом необходимо вакуумировать путь прохождения пучка, чтобы избежать столкновения с газовыми молекулами. Внутри корпуса, поэтому, создается вакуум. Выход рентгеновского излучения из корпуса осуществляется через тонкое бериллиевое окно, проницаемое для этого излучения.

Основные различия между типами трубок заключаются в полярности анода и катода, а также в расположении выходных окон. Два наиболее важных типа – это трубка с торцевым окном (ее также называют трубкой с концевым окном) и трубка с боковым окном.

Детекторы рентгеновского излучения.

Параметры рентгеноспектральных аппаратов во многом определяются рентгеновскими детекторами. В рентгеноспектральном анализе обычно применяются детекторы средняя амплитуда импульсов на выходе которых пропорциональна энергии поглощенного фотона. К этим детекторам относятся в первую очередь сцинтилляционные, газовые пропорциональные и полупроводниковые счетчики. Детекторы, не чувствительные к энергии квантов (гейгеровские счетчики, токовые ионизационные камеры, фотопленки и др.) в современной аппаратуре практически не используются, так как отсутствие энергетического разрешения приводит к существенному ухудшению параметров спектрометра в целом.

Генератор. Ток и высокое напряжение для рентгеновской трубки, а также ток нагрева для накаливаемого катода производятся в так называемом рентгеновском генераторе. Имеющиеся сегодня в распоряжении генераторы производят ток трубки вплоть до максимального значения 150 мА и максимальное высокое напряжение 60 кВ при максимальной мощности 4 кВт. То есть ток и напряжение должны быть выбраны таким образом, чтобы не было превышено значение 4 кВт. Современная управляющая электроника и программное обеспечение выполнены таким образом, что неправильные установки, которые могут привести к повреждению трубки, исключены. Ограничение максимальной мощности возбуждения величиной 1 кВт позволяет отказаться от внешнего водяного охлаждения и, соответственно, упростить установочные условия.

Анод. Для возбуждения характеристического излучения элемента в материале пробы используются тормозное излучение и характеристическое излучение материала анода рентгеновской трубки. Очень важно знать, что химический элемент в пробе может эмитировать рентгеновское излучение тогда, когда энергия возбуждающих рентгеновских квантов выше, чем энергия связи (край поглощения) внутреннего

электрона элемента. При облучении пробы с рентгеновским напряжением, например, 20 кВ, максимальная энергия квантов, эмитируемых трубкой, составляет 20 кэВ. Поэтому, например, невозможно возбудить К-излучение элементов с атомным номером $Z > 43$, так как энергия связи их К-уровня выше, чем 20 кэВ. Возбуждение К-излучения более тяжелых элементов производится при напряжении генератора 60 кэВ.

В качестве стандартного материала анода всеми известными производителями используется родий (Rh), так как характеристическое излучение этого элемента одновременно подходит для возбуждения тяжелых и легких элементов.

Для специальных приложений вместо родия в качестве материала анода применяются другие элементы. Вольфрам (W) и золото (Au) особенно подходят для возбуждения более тяжелых элементов с помощью тормозного излучения. Хром (Cr) часто используется в трубках с боковым окном для возбуждения более легких элементов. Молибден (Mo) нередко применяется для свободного от помех определения родия и, например, кадмия (Cd).

Применение родиевой трубки с торцевым окном в качестве "универсальной трубки" полностью оправдано, поскольку легкие элементы возбуждаются значительно лучше с помощью Rh L-излучения, чем с помощью К-излучения хромового анода. Измерительная техника достигла сегодня таких успехов, что определение самого родия (или кадмия) не представляет затруднений.

Сравнение портативных анализаторов DELTA, S1 TITAN с аналогами представлено в таблице 2.

Таблица 2 - Сравнительные характеристики портативных анализаторов

| | <u>X-met 8000</u> | <u>МетЭксперт</u> | <u>EDX Pocket III</u> | S1 TITAN | DELTA |
|-------------------------------|---|---|---|--|--|
| Прибор |  |  |  |  |  |
| Вес, кг | 1,5 | 3,0 | 1,4 | 1,44 | 1,5 |
| Размеры, мм | | 235x95x290 | 260x325x125 | 250x280x90 | 260x240x90 |
| Детектор | SDD детектор | Si-pin/SDD детектор | Si-pin | Оснащен SDD детектором собственного производства (XFlash®) | SDD или полупроводниковый SiPIN детектор |
| Анод | Rh-анод | Ag / W анод, интегрированная мини рентгенофлуоресцентная трубка | W анод Опция: Ag анод для анализа легких элементов | Rh-анод | Моноблочная система трубки с родиевым (Rh) / серебряным (Ag) / золотым (Au) / танталовым (Ta) анодом |
| Рабочие характеристики трубки | Напряжение 45кВ, ток 50 мА | напряжение не более 40 кВ/50 мА | напряжение 40 кВ макс. (опция 50 кВ макс.), ток 100 мкА макс | напряжение 50 кВ | Напряжение - 40 кВ / 50кВ Максимальный ток - 200µА Максимальная мощность трубки - 4 Вт |

| | | | | | |
|-----------------------|--|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Время подготовки | < 20 сек | <5 мин | | | |
| Время измерения | от 2с до 5с | от 30с до 300с | до 20 сек | 1-5с | 1-2 сек |
| Определяемые элементы | от Na(11) до U(92) с возможностью измерения легких элементов, таких как Mg(12), Al(13), Si(14), P(15) и S(16) без продувки гелием или вакуумизации | | | | |
| ОС | Linux | Windows CE | Windows CE/Mobile | Windows | Windows CE |
| Память | 16 Гб | SD карта | | | 2Гб |
| Подключение к ПК | USB, Wi-Fi | USB | USB | USB | USB |
| Рабочие условия | от -10°C до +50°C | от -20°C до 40°C | от -10°C до +35°C | от -10°C до +50°C | от -20°C до +50°C |

Выводы:

Условия проведения исследований: лаборатория компании «Мелитек».

Результаты эксперимента: определение химического состава с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра фирмы Bruker S1Titan образца №1 (лицевая сторона), образца №2 (тыльная сторона).

Результаты эксперимента: определение химического состава с помощью искрового оптико-эмиссионного спектрометре класса Hi-End на базе фотоумножителей для многоматричного анализа Q8 Magellan образца №3 (рис.3).

В результате экспериментальных работ проведена апробация ультрасовременного оборудования, предназначенного для элементного анализа состава сталей и сплавов на реальных образцах, изъятых из гидроэнергетического оборудования. В работе представлены результаты сравнения портативных анализаторов DELTA, S1 TITAN с аналогами, проведенные специалистами ОАО «НИИЭС» РусГидро.

Список литературы: 1. Марочник сталей и сплавов, Москва «Машиностроение». 2003 г. 2. Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск «Наука». 1991 г. 3. Введение в рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Bruker AXS. 4. Рентгенофлуоресцентный метод анализа. Методические указания к лабораторным работам. Комиссаренков А.А., Андреев С.Б. Санкт-Петербург. 2008 г.