

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТУГОПЛАВКИХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ВИЗУАЛЬНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Разработан экспресс-метод визуального спектрального анализа вольфрамовых сплавов, применяемых в технологии изготовления изделий электронной техники. В широком диапазоне длин волн изучены эмиссионные дуговые спектры вольфрама, рения и молибдена. Найдены характерные аналитические линии каждого элемента, позволяющие надежно идентифицировать следующие марки вольфрамовых сплавов: ВА (чистый вольфрам), ВР-20 (вольфрам с 20 % рения), ВАР – 5 (вольфрам с 5 % рения), МВ – 50 (вольфрам с 50 % молибдена), ВАМ – 5 (вольфрам с 5 % молибдена). Предложена рациональная последовательность аналитических операций.

Ключевые слова: спектральный анализ, вольфрамовые сплавы, эмиссионные дуговые спектры, полуколичественный анализ

Введение. Одной из задач в развитии и совершенствовании технологии изготовления изделий электронной техники является поиск оптимального способа анализа исходных материалов. Важное место занимают сплавы вольфрама с рением. Рений обладает высокой электронной эмиссией, является электрическим полупроводником. При 1630°C электронная эмиссия рения выше, чем у вольфрама. Жаропрочные сплавы на основе вольфрама используются для электрических контактов, покрытий, термодар, рентгеновских трубок, вакуумных ламп, измерительной аппаратуры. В мощных электронных лампах подогреватели катодов изготавливаются из различных сплавов вольфрама с рением. Цель работы – исследовать дуговые спектры таких сплавов, найти спектральные линии рения, чувствительные к изменению его концентрации в сплаве, предложить способ оценки интенсивности характерных линий методом внутреннего стандарта.

Экспериментальные исследования. Разработка визуального экспресс-метода анализа проведена на стилоскопе СПЕКТР. Идентификации подлежали вольфрамовые сплавы ВР-20 (вольфрам с 20% рения), ВР-5 (вольфрам с 5 % рения), МВ-50 (вольфрам с 50% молибдена), ВАМ-5 (вольфрам с 5 % молибдена), а также ВА (чистый вольфрам). Информативными могут быть аналитические линии

рения и молибдена, которые позволяют отличать визуально в сплавах 5 % и 20 % рения, 5 % и 50 % молибдена.

Предварительный анализ спектров в широком диапазоне длин волн был проведен для всех компонентов исследуемых сплавов. Вольфрам является основой для всех пяти сплавов, поэтому не ставилась задача качественного его определения. Спектр рения крайне беден интенсивными линиями в областях, удобных для наблюдения [1]. Для однозначного установления присутствия Re в исследуемом сплаве была выбрана самая интенсивная его линия в видимой области спектра 488,9 нм (величина интенсивности в относительных единицах $V=200$).

Учитывая относительно высокое содержание молибдена в исследуемых сплавах, для качественного его определения была выбрана линия Mo 550,6 ($V=480$), расположенная в желтой области спектра. Характерный вид спектра и достаточно большая яркость делают эту линию весьма удобной для наблюдения.

При выборе линий для полуколичественного анализа спектральные линии, яркость которых составляет более 100 и менее 15 относительных единиц яркости, в расчет не принимались, так как изменение концентрации мало влияет на интенсивность таких линий [2]. Линии средней яркости были просмотрены в области от 411,0 до 640,0 нм. Линия Re 414,4 нм распо-

ложена в фиолетовой области спектра, что затрудняет наблюдение; линия 422,1 нм плохо заметна, трудно точно установить ее положение; линия 451,6 очень слаба даже в спектре чистого рения; линия 451,3, напротив, слишком яркая даже в сплаве ВР-5, содержащем 5 % рения.

Линия 452,2 дает возможность отличить 5 % и 20 % рения, однако разница в интенсивностях очень невелика. То же относится и к линиям 630,7 нм и 635,0 нм. После изучения прочих линий спектра рения для полуколичественного анализа была выбрана линия Re 492,4 нм, которая расположена в зеленой области спектра, что очень удобно для наблюдений. В сплаве ВР-5 эта линия совсем не видна, а в сплаве ВР-20 линия очень отчетлива и равна по интенсивности линии вольфрама W 493,2 нм (рисунок 1).

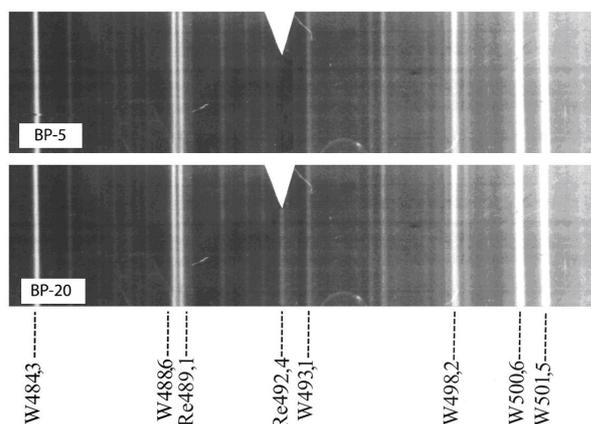


Рисунок 1 - Эмиссионные дуговые спектры сплавов ВР-20 и ВР-5

Аналогичное определение можно сделать по линии Re 479,1 нм. В сплаве ВР-5 эта линия не появляется, в сплаве ВР-20-хорошо заметна. Однако линия Re 492,4 нм является более предпочтительной для проведения полуколичественного анализа, так как она расположена в более удобной для наблюдения области спектра.

Для полуколичественного определения молибдена выбраны линии Mo 505,9 нм и Mo 508,1 нм. Сплав МВ-50 содержит молибдена 50 %, в этом случае линии вольфрама W 506,9 нм и W 507,2 нм почти равны по интенсивности указанным линиям молибдена, в сплаве ВМ-5 те же линии молибдена значительно слабее линий вольфрама (рисунок 2).

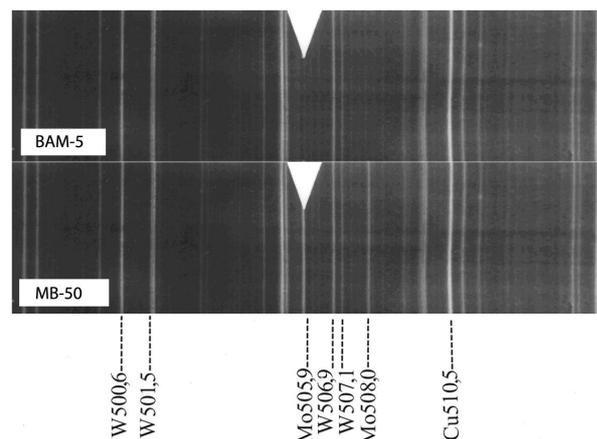


Рисунок 2 - Эмиссионные дуговые спектры сплавов МВ-50 и ВМ-5

Исследование элементного состава материала начинается с установления наличия в сплаве молибдена. Если качественный анализ показал отсутствие молибдена, указатель линий устанавливается на спектральной линии 488,9 нм для качественного определения рения. Отсутствие рения позволяет сделать заключение о том, что испытуемая проба представляет собой сплав ВА. Если наличие рения установлено, то указатель линий устанавливается в положение 492,3 нм и производится полуколичественное определение рения, по результатам которого пробу относят к сплаву ВР-5 или ВР-20. Рациональная последовательность аналитических операций, позволяющая сократить время анализа и расход исследуемого материала, приведена на рисунке.3.

Таким образом, в результате исследования эмиссионных спектров всех компонентов вольфрамовых сплавов ВР-20, ВР-5, ВА, МВ-50, ВМ-50 в широком диапазоне длин волн выбраны спектральные линии для качественного и полуколичественного определения молибдена и рения. Качественное определение молибдена производится по линии 550,6 нм, качественное определение рения – по линии 488,9 нм; для полуколичественного определения молибдена выбраны линии 505,9 нм и 508,1 нм. Линиями сравнения служат линии основы сплавов вольфрама – 506,9 нм и 507,2 нм. Идентификация сплавов, содержащих рений, производится по линиям 492,4 нм и 479,1 нм. При анализе на стилоскопе СПЕКТР ток дуги равен 4 А, межэлектродный промежуток – 3 мм, в качестве стандартного служит медный дисковый электрод.

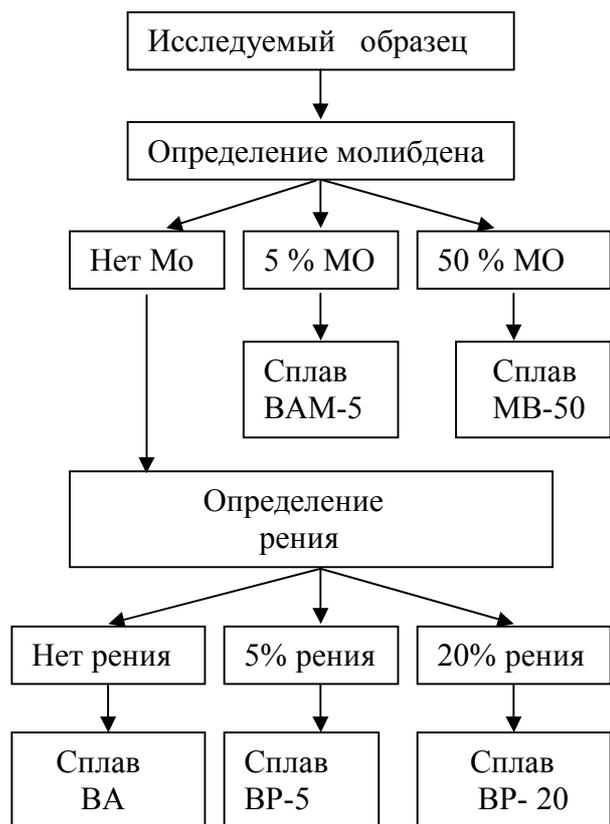
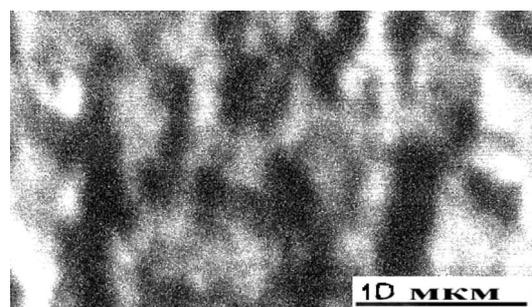
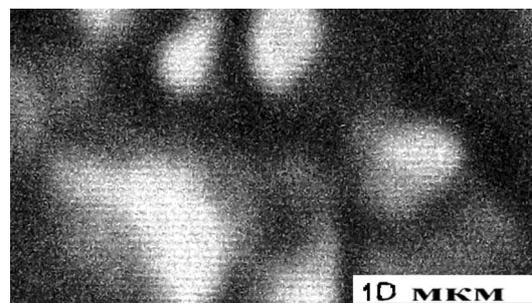


Рисунок 3 - Рациональная схема последовательности аналитических операций

Стандартными методами анализа сплава для установления марки являются полярография и вольтамперометрия. Эти методы основаны на определении концентраций в растворах, то есть являются разрушающими. Рентгеновский метод определения содержания элементов имеет ряд достоинств, а именно: он не разрушает и не деформирует пробу; как правило, не требует пробоподготовки или предъявляет к ней минимальные требования; в большинстве случаев не нуждается во взвешивании или ином измерении количества пробы. В данном исследовании состав сплавов был независимо подтвержден методами количественного рентгеновского микроанализа и электронной микроскопии.



а



б

Рисунок 4 - Микроструктура вольфрамовых сплавов во вторичных электронах: а - сплав ВР-5; б - сплав ВР-20

Для оценки состава сплавов независимым методом использовали рентгеновский микроанализатор JXA-50А и растровый электронный микроскоп JSM-50А. Были получены микроизображения в рентгеновских лучах, во вторичных и отраженных электронах (рисунок 4).

Проведен качественный и количественный рентгеновский микроанализ. В качестве эталонов использовали эталоны чистых элементов, прилегающих к прибору JXA-50А. Увеличение содержания рения приводит к закономерному изменению микроструктуры сплавов. Количественное определение элементного состава рентгеновским микроанализом по линии вольфрама также показало соответствие содержания рения указанной марке сплава. Для сплава ВР-20 найдено значение концентрации вольфрама 82 ± 1 %, для сплава ВР-5 концентрация вольфрама составила 93 ± 1 %.

При спектроскопической оценке пятидесяти технологических образцов получены безошибочные результаты по определению марки сплава.

Разработанная методика позволяет анализировать 15 – 20 проб в час, что дает возможность за счет значительного сокращения времени анализа по сравнению с

другими методами производить не выборочный, а сплошной входной контроль и исключить случаи пересортицы вольфрамовых сплавов.

Заключение. В статье показана возможность полуколичественного анализа содержания рения, предложена рациональная схема аналитических операций для визуального контроля состава вольфрамовых сплавов.

Библиографический список

1. Зайдель А.М. и др. Таблицы спектральных линий.- / М.: Наука, 1969.
2. Свентицкий Н.С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа.- / М.: Наука, 1961.