

УДК 66.017:544.16:546.541.1

КОНТРОЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ СТАЛИ ПРИ ОТЖИГЕ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© Н. В. Молчан¹, В. И. Фертиков²

Статья поступила 26 января 2015 г.

Представлены результаты исследования влияния структуры материала на аналитический сигнал при атомно-эмиссионной спектроскопии на примере инструментальной штампованной стали марки Х6ВФ. Анализ проводили на серии проб, взятых от одного образца ножовочного полотна, на приборах AtomComp 81 и ARL 4460 с возбуждением высоковольтной искрой в равных условиях. Показано, что пробы до термообработки и пробы после термообработки при температуре 800 °С в течение 20 мин с охлаждением в печи дают статистически различающиеся результаты. Для расчетов использовали отношение интенсивности линии анализируемого элемента к интенсивности линии основного компонента пробы (Fe_{2599}). Оценку достоверности различий проводили методом сравнения средних. На основании полученных результатов предложен способ контроля изменений структуры стали методом спектрального анализа.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; сталь; структура.

Необходимость совершенствования существующих методов анализа стали и сплавов и разработки новых подходов вызвана растущими требованиями к контро-

лю качества материалов. Одно из таких новых направлений — метод контроля структуры сплавов с применением атомно-эмиссионной спектроскопии [1 – 4].

¹ НПЦ «Фармзащита» ФМБА России, г. Химки, Россия; e-mail: nimolchan@mail.ru

² ОАО «ВИЛС», Москва, Россия; e-mail: fertikovvalerij@mail.ru

Сущность его заключается в том, что сплавы с одинаковым химическим составом, но разной структурой при атомно-эмиссионной спектроскопии (твердая проба) дают различные аналитические сигналы.

Влияние структуры на аналитический сигнал рассматривалось в 60 – 80-х годах прошлого столетия как фактор, искажающий результаты химического анализа. Применяли различные способы, чтобы избавиться от этого влияния [5, 6]. В настоящей работе тот же фактор влияния использован для характеристики структуры стали и рассматривается как расширяющий информационные возможности атомно-эмиссионной спектроскопии.

Структура любого материала на уровне межатомного взаимодействия — функция химического состава и внутренней энергии системы.

При термической обработке металла общий химический состав вещества не меняется, а отличие свойств обработанного и необработанного сплава возникает за счет изменения энергосодержания системы. Фиксируемые прибором различия аналитического сигнала для термообработанных и исходных образцов одинакового химического состава позволяют оценить изменение внутренней энергии системы, происходящее при структурной перестройке.

Энергосодержание системы определяется в термодинамике как

$$U = G + TS$$

и состоит из энтропийной части (TS) и энергии Гиббса (G), зависящей от химического потенциала входящих в систему атомов и количества вещества.

В работах [1, 2, 4, 7, 8] на примере алюминиевых и титановых сплавов и латуни показано влияние структуры материала на результат химического анализа твердых образцов методом атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА).

Структурные параметры, регистрируемые инструментально, нагляднее и доступнее пониманию по сравнению с калориметрическими, более абстрактными и труднее поддающимися интерпретации.

Анализируя образцы одного и того же химического состава, но с измененными структурными соотношениями при равных условиях возбуждения можно получить статистически различимые аналитические сигналы с возможностью их интерпретации.

Цель работы — оценить возможность контроля с помощью АЭСА изменений структуры стали марки Х6ВФ.

Для выявления влияния структуры на результат атомно-эмиссионного анализа из твердой заготовки инструментальной штампованной стали марки Х6ВФ в виде ножовочного полотна после прессования, давления и закалки изготовили шесть образцов длиной около 50, толщиной 0,6 и шириной 14 мм. Поверхность образцов обрабатывали наждачной бумагой.

АЭСА проводили на приборе AtomComp 81 с возбуждением высоковольтной искрой. Генератор прибора работает на тиратроне 5С22. Полярность искры однопольная. Генератор выполняет две функции: превращает образец в пар, состоящий преимущественно из свободных атомов и ионов, и заставляет этот пар испускать излучение, характеризующее тип и количество атомов, из которых он состоит.

Прибор AtomComp 81 компании Thermo Jarrel AshCorp. — эмиссионный спектрометр прямого считывания — оснащен оптической системой Пашена — Рунге с фокусным расстоянием 0,75 м. Детекторы — фотоумножители типа Hamamatsu с боковым окном диаметром 1,3 см. Образцы при обыскивании обдували аргоном. Время предварительного обжига составляло 10 с, обжиг — 20 с.

Для снижения влияния флуктуаций условий возбуждения на интенсивность линий определяемого элемента использовали так называемый внутренний стандарт или элемент сравнения. Аналитическим сигналом служило отношение $I_{ан}/I_{ср}$, где $I_{ан}$ и $I_{ср}$ — интенсивности аналитической и спектральной линий определяемого элемента и элемента сравнения соответственно. Чаще всего за линию сравнения принимают линию, принадлежащую основному компоненту пробы (в нашем случае Fe₂₅₉₉).

Анализ химического состава в пределах погрешности метода показал одинаковые результаты для всех шести образцов по всем химическим элементам, что доказывает однородность и неразличимость всей группы образцов.

Произвольным образом из образцов отобрали три и подвергли их термообработке (ТО) при температуре 800 °С в течение 20 мин с последующим охлаждением в печи (отжигом).

Образцы (после ТО и исходные) снова анализировали на приборе AtomComp 81. Каждый образец измеряли пять раз. Чтобы исключить влияние тренда, образцы при измерениях чередовали в последовательности «исходный», «отожженный» и т.д.

Регистрировали интенсивность линий Si₃₉₀₅, Cr₂₉₈₉, Mn₂₉₃₃, Ni₃₄₁₄, Ni₂₂₅₃, V₃₁₀₂, Cu₂₉₆₁, а также линии от матричного элемента — железа. Для каждой аналитической линии интенсивность определяли пять раз. Полученные значения разбивали на парные группы — для термообработанных и исходных образцов, затем обрабатывали математически.

AtomComp 81 не оснащен каналами для измерения молибдена и вольфрама. Для них использовали прибор ARL 4460 (Швейцария), имеющий вакуумный полихроматор по системе Пашена — Рунге в чугунном корпусе и продуваемый аргоном штатив с замкнутой системой водяного охлаждения. ARL 4460 работает на источнике с контролируемым током (CCS), время анализа составляет менее 40 с (два разряда). Режимы обжига задает программное обеспечение, входящее в комплект. Они не могут быть изменены

оператором, что, с одной стороны, гарантирует стандартность аналитической процедуры, а с другой — не позволяет до конца решить исследовательскую задачу по увеличению чувствительности прибора к структурным изменениям образца.

Математическую обработку результатов проводили методом сравнения средних, принятым в дисперсионном анализе, и, используя критерий Фишера, делали заключение о том, какие химические элементы в данном сплаве изменили свое взаимодействие с матричным элементом (железом).

В табл. 1 представлены результаты измерений $I_{ан}/I_{ср}$ ($I_{ср}$ — интенсивность линии Fe_{2599}) исследуемых образцов до ТО (исходных) в сравнении с отожженными (после ТО).

Для пяти пар значений критическое значение Фишера при доверительной вероятности 0,95 равно 5,32, а при доверительной вероятности 0,99 — 11,3 [18]. Ниже критического значения образцы считаются неразличимыми.

Различные интенсивности линий одного и того же химического элемента по-разному чувствительны к структурной перестройке. Так, интенсивность линии Ni_{3414} значительно чувствительней интенсивности линии Ni_{2253} (см. табл. 1).

Графическое сопоставление полученных средних результатов анализа представлено на рис. 1.

Из всех исследуемых элементов только значения интенсивностей отожженных образцов по линии Si_{3905} выше интенсивностей той же спектральной линии исходных образцов (см. рис. 1). Это можно объяснить тем, что кремний в отожженных образцах слабее связан с матричным железом. Прочность и твердость отожженных образцов, как правило, ниже чем у исходных. Это означает, что перемещение одних структурных единиц относительно других в них происходит легче.

Интенсивности линий Cr_{2989} , Mn_{2933} , Ni_{3414} , Ni_{2253} , V_{3102} и Cu_{3961} в отожженных образцах ниже, чем в исходных, что можно интерпретировать более слабой связью элементов с матрицей (железом) в исходных образцах по сравнению с отожженными.

Измерения интенсивностей молибдена и вольфрама проводили на ARL 4460, чередуя исходные образ-

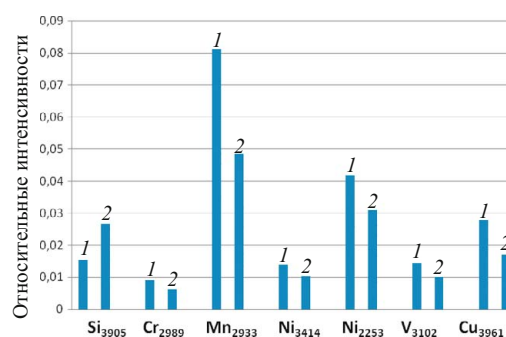


Рис. 1. Средние результаты измерения относительных интенсивностей ($I_{ан}/I_{ср}$) для стали X6VФ на приборе AtomComp 81: 1 и 2 — исходный и отожженный образец

цы с термообработанными. Результаты представлены в табл. 2. Таким образом, всего имели девять пар измерений. Для этих пар критическое значение Фишера при доверительной вероятности 0,95 равно 4,49, а при доверительной вероятности 0,99 — 8,53 [18]. Ниже критического значения образцы считаются неразличимыми.

Графическое сопоставление полученных средних результатов анализа представлено на рис. 2. Видно, что средние значения интенсивностей для молибдена и вольфрама у отожженных образцов ниже, чем у исходных. Это можно объяснить более сильным взаимодействием этих элементов с железом в отожженных образцах по сравнению с исходными на уровне доверительной вероятности 0,95. Для уровня 0,99 взаимодействия вольфрама и молибдена с железом неразличимы между исходными и отожженными образцами.

Таким образом, полученные результаты (см. табл. 1, 2) свидетельствуют о том, что отжиг сильно изменил исходную структуру.

Дополнительно проведенный контроль элементного состава образцов методом АЭСА с индуктивно-связанной плазмой (пробы в виде растворов) показал неизменность химического состава сплава до и после ТО.

В предлагаемом способе оценки структуры материала (АЭСА с твердой пробой) использовали особенность аллотропического $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращения железа и

Таблица 1. Результаты измерений относительных интенсивностей ($I_{ан}/I_{ср}$) для стали X6VФ на приборе AtomComp 81 и рассчитанные значения критерия Фишера (F)

	Si ₃₉₀₅	Cr ₂₉₈₉	Mn ₂₉₃₃	Ni ₃₄₁₄	Ni ₂₂₅₃	V ₃₁₀₂	Cu ₃₉₆₁
	0,0143/0,0339	0,0092/0,0057	0,0805/0,0397	0,0136/0,0102	0,0431/0,0288	0,0142/0,0093	0,0280/0,0145
	0,0166/0,0300	0,0076/0,0048	0,0640/0,0313	0,0127/0,0107	0,0343/0,0237	0,0126/0,0087	0,0222/0,0116
	0,0166/0,0238	0,0085/0,0068	0,0744/0,0545	0,0133/0,0097	0,0382/0,0326	0,0140/0,0103	0,0258/0,0192
	0,0150/0,0185	0,0101/0,0074	0,0928/0,0623	0,0149/0,0107	0,0460/0,0363	0,0159/0,0116	0,0314/0,0216
	0,0148/0,0272	0,0101/0,0068	0,0940/0,0548	0,0148/0,0104	0,0475/0,0331	0,0157/0,0105	0,0317/0,0189
Среднее	0,0154/0,0266	0,0091/0,0063	0,0811/0,0485	0,0138/0,0103	0,0418/0,0309	0,0144/0,0100	0,0278/0,0171
Критерий F	17,57	17,5	16,6	56,5	11,1	31,2	17,69

Примечание. В числителе указаны данные для исходных образцов, в знаменателе — отожженных.

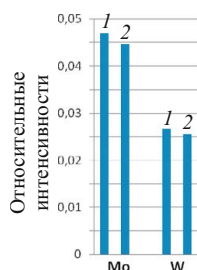


Рис. 2. Средние результаты измерения относительных интенсивностей ($I_{\text{ан}}/I_{\text{сп}}$) для стали Х6ВФ на приборе ARL 4460: 1 и 2 — исходный и относительный образец

его сплавов. При выдерживании образцов при температуре 800 °С с течением времени происходит диссипация энергии, в результате чего наблюдается фиксация структуры с увеличением α -модификации стали.

В реальных условиях эмиссионного анализа зависимость между интенсивностью линии и концентрацией элемента может нарушаться из-за различных побочных эффектов как оптической, так и физико-химической природы. Поэтому решающее влияние на точность и достоверность результатов имеет выбор условий атомизации (при воздействии искры) и измерения аналитического сигнала.

Ранее уже отмечалась зависимость результатов от физико-химических особенностей структуры пробы в зоне обескисливания [5, 6, 9].

Для каждого химического элемента характерен определенный набор спектральных линий, что позволяет по спектру определить элементный состав сплава. Принято считать, что чем больше содержание элемента в пробе, тем интенсивнее его линии. Однако в ряде случаев при равном химическом составе, но различной структуре, интенсивности линий меняются.

Таким образом, атомно-эмиссионный спектр твердой пробы — функция не только химического состава, но и состояния, т.е. структуры. Линии спектра, различие интенсивностей которых регистрируется прибором, твердых образцов равного химического состава,

Таблица 2. Результаты измерения относительных интенсивностей ($I_{\text{ан}}/I_{\text{сп}}$) для стали Х6ВФ на приборе ARL 4460 и рассчитанные значения критерия Фишера (F)

	Mo	W
	0,04651/0,04370	0,02696/0,02475
	0,04447/0,04716	0,02505/0,02663
	0,05006/0,04364	0,02802/0,02519
	0,04669/0,04319	0,02629/0,02506
	0,04500/0,04678	0,02597/0,02657
	0,04802/0,04351	0,02768/0,02482
	0,04788/0,04792	0,02708/0,02717
	0,04794/0,04320	0,02746/0,02444
	0,04687/0,04365	0,02660/0,02495
Среднее	0,04704/0,04475	0,02679/0,02550
Критерий F	7,22	7,98

Примечание. В числителе указаны данные для исходных образцов, в знаменателе — отожженных.

но различной структуры могут характеризовать взаимодействие легирующих элементов и матрицы.

При равном химическом составе различия в свойствах материалов определяются отличием их структур. Сравнивая закаленный и отожженный сплавы, подразумеваем, что закаленный содержит больше энергии (в виде энтропийной составляющей), чем отожженный. Это проявляется в том, что плотность высокотемпературной структурной модификации ниже плотности низкотемпературной (исключения — олово и вода). Например, марганец в α -форме имеет плотность 7,475 г/см³ (карточка 32-0637), а высокотемпературная его β -форма — 7,257 г/см³ (карточка 33-0887) [11].

Для железа известно несколько аллотропных модификаций (температуры переходов для $\alpha \rightarrow \gamma$ — 910, а для $\gamma \rightarrow \delta$ — 1390 °С [10]). При этом каждая последующая модификация имеет плотность ниже предыдущей, и чем более высокий уровень модификации зафиксирован, тем больше энергии аккумулировано системой.

Энергия, зафиксированная в высокотемпературной (закаленной) структурной форме и аккумулированная на электронах, при отжиге диссипирует, и плотность материала возрастает.

Структура материала может быть представлена в виде иерархической последовательности подструктур, начиная с субатомарного (например, при рассмотрении электрических, магнитных свойств), атомарного (при рассмотрении кристаллических материалов), молекулярного (для полимеров) и заканчивая микро- и макроскопическими масштабами [9].

В работе [12] представлена единая многоуровневая модель структуры, описывающая подуровней которой — электронно-ядерная структура.

Используя особенность аллотропического $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращения железа и его сплавов, термической обработкой можно перестраивать структуру стали, что проявится в изменении ее свойств, которые, в свою очередь, являются следствием изменения структуры.

Однако нужно учитывать, что не все легирующие элементы реагируют на перестройку структуры одинаково.

При неизменном химическом составе структура материала на уровне межатомного взаимодействия, определяющая различия в его свойствах, претерпевает изменения под влиянием внешних факторов, вызывающих изменение энергосодержания системы [13 – 17].

Рассматриваемый метод дает возможность исследовать взаимодействия между атомами легирующих элементов и матричного металла.

В результате проведенных исследований установлено, что, варьируя температурой и временем термообработки, можно выявить последовательность движения химических элементов и объяснить перестройку структуры металла. Полученные данные примени-

мы для контроля состояния стали при диагностике ее качества. Метод обеспечивает высокую точность и информативность оценки не только элементного состава сплава, но и его структуры.

Таким образом, изменение структуры материала влияет на результаты атомно-эмиссионной спектроскопии твердых образцов. Предложенный подход позволяет оценить изменения структуры по анализу сигнала при атомно-эмиссионной спектроскопии. Различия сигналов в спектральном анализе при равных условиях возбуждения и градуировки можно использовать для описания структурной перестройки в исследуемом образце.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2442139 С1 РФ, МПК G01N 21/00. Способ контроля структуры алюминиевого сплава. / Молчан Н. В., Фертиков В. И.; заявитель и патентообладатель ОАО «ВИЛС» — № 2010144396; заявл. 01.11.10; опубл. 10.02.12. Бюл. № 4.
2. Пат. 2486494 С1 РФ, МПК G01N 21/00. Способ контроля структуры титанового сплава / Молчан Н. В., Фертиков В. И.; заявл. 20.02.12; опубл. 27.06.13. Бюл. № 18.
3. Пат. 2518292 С1 РФ, МПК G01N 21/00. Способ контроля структуры стали / Молчан Н. В., Фертиков В. И.; заявл. 24.01.13; опубл. 10.06.14. Бюл. № 16.
4. Пат. 2531339 С1 РФ, МПК G01N 21/67. Способ контроля структуры латуни / Молчан Н. В.; заявл. 24.01.13; опубл. 20.10.14. Бюл. № 29.
5. Буравлев Ю. М., Грикит И. А., Никитина О. А., Иванов А. И. Методы спектрального анализа металлов и сплавов. — Киев: Техника, 1988. — 215 с.
6. Буравлев Ю. М. Влияние структуры на результаты спектрального анализа сплавов. — М.: Metallurgizdat, 1963. — 152 с.
7. Молчан Н. В., Фертиков В. И. Контроль структуры алюминиевого сплава методом атомно-эмиссионной спектроскопии / Металлы. 2012. № 3. С. 84 – 87.
8. Молчан Н. В., Полькин И. С., Фертиков В. И. Возможности контроля структуры титанового сплава методом атомно-эмиссионной спектроскопии / Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81. № 2. С. 173 – 177.
9. Краткая энциклопедия по структуре материалов / Под ред. Д. В. Мартина. — М.: Техносфера, 2011. — 608 с.
10. Эмсли Дж. Элементы / Пер. с англ. — М.: Мир, 1993. — 256 с.
11. International Centre for Diffraction Data. JCPDS PCPDFWIN. 2002. V. 2.03.
12. Сироткин О. С. Основы инновационного материаловедения. — М.: ИНФРА-М, 2011. — 158 с.
13. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ: Справочник / В. И. Мосичев, Г. И. Николаев, Б. Д. Калинин; ред. И. П. Калинин. — СПб.: Профессионал, 2006. — 716 с.
14. Молчан Н. В., Фертиков В. И. Сжимаемость веществ и размеры атомов / Материаловедение. 2011. № 6 (171). С. 2 – 6.
15. Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. — М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. — 519 с.
16. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Чизмоджева. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 280 с.
17. Арзамасов Б. Н., Макарова В. И., Мухин Г. Г., Рыжов Н. М., Силаев В. И. Материаловедение. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. — 648 с.
18. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике. Пер. с нем. — М.: Финансы и статистика, 1982. — 278 с.

REFERENCES

1. RF Pat. 2442139 C1, G01N 21/00. Spособ kontrolya struktury alyuminiyevogo splava [Method for aluminium alloy structure inspection] / Molchan N. V., Fertikov V. I.; owner JSC "VILS" — N 2010144396; appl. 01.11.10; publ. 10.02.12. Byull. Otkryt. Izobret. N 4 [in Russian].
2. RF Pat. 2486494 C1, G01N 21/00. Spособ kontrolya struktury titanovogo splava [Method to control structure of titanium alloy] / Molchan N. V., Fertikov V. I.; appl. 20.02.12; publ. 27.06.13. Byull. Otkryt. Izobret. N 18 [in Russian].
3. RF Pat. 2518292 C1, G01N 21/00. Spособ kontrolya struktury stali [Control over steel structure] / Molchan N. V., Fertikov V. I.; appl. 24.01.13; publ. 10.06.14. Byull. Otkryt. Izobret. N 16 [in Russian].
4. RF Pat. 2531339 C1, G01N 21/67. Spособ kontrolya struktury latuni [Method to Control Structure of Brass] / Molchan N. V.; appl. 24.01.13; publ. 20.10.14. Byull. Otkryt. Izobret. N 29 [in Russian].
5. Buravlev Yu. M., Grykit I. A., Nikitina O. A., Ivanov A. I. Metody spektral'nogo analiza metallov i splovov [Methods of spectral analysis of metals and alloys]. — Kiev: Tekhnika, 1988. — 215 p. [in Russian].
6. Buravlev Yu. M. Vliyanie struktury na rezul'taty spektral'nogo analiza splovov [Influence of structure on the spectral analysis of alloys]. — Moscow: Metallurgizdat, 1963. — 152 p. [in Russian].
7. Molchan N. V., Fertikov V. I. Kontrol' struktury alyuminiyevogo splava metodom atomno-émissiionnoi spektroskopii [Control of Structure of an Aluminum Alloy by Atomic Emission Spectroscopy] / Metally. 2012. N 3. P. 84 – 87 [in Russian].
8. Molchan N. V., Polkin I. S., Fertikov V. I. Ability to control a titanium-alloy structure by atomic-emission spectroscopy / J. Appl. Spectrosc. 2014. Vol. 81. N 2. P. 169 – 171.
9. Martin D. V. (ed.). Kratkaya éntsiklopediya po strukture materialov [Brief encyclopedia on the structure of materials]. — Moscow: Tekhnosfera, 2011. — 608 p. [Russian translation]
10. Emsly J. Elementy [Elements]. — Moscow: Mir, 1993. — 256 p. [Russian translation].
11. International Centre for Diffraction Data. JCPDS PCPDFWIN. 2002. V. 2.03.
12. Sirotkin O. S. Osnovy innovatsionnogo materialovedeniya [Fundamentals of materials innovation]. — Moscow: INFRA-M, 2011. — 158 p. [in Russian].
13. Mosichev V. I., Nikolaev G. I., Kalinin B. D. Metally i splavy. Metally i splavy. Analiz i issledovanie. Metody atomnoi spektroskopii. Atomno-émissiionnyi, atomno-absorbtsiionnyi i rentgenofluorestsentyi analiz: Spravochnik [Metals and alloys. Analysis and research. Methods of atomic spectroscopy. Atomic emission, atomic absorption and X-ray fluorescence analysis: Handbook]. — St. Petersburg: Professional, 2006. — 716 p. [Russian translation]
14. Molchan N. V., Fertikov V. I. Szhimaemost' veshchestv i razmery atomov [Compressibility of the material and the size of atoms] / Materialovedenie. 2011. N 6(171), P. 2 – 6 [in Russian].
15. Ilyin A. A., Kolachev B. A., Polkin I. S. Titanovye splavy. Sostav, struktura, svoystva. Spravochnik [Titanium alloys. The composition, structure and properties. Handbook]. — Moscow: VILS-MATI, 2009. — 519 p. [in Russian].
16. Glensdorf P., Prigozhin I. Termodinamicheskaya teoriya struktury, ustoichivosti i fluktuatsii [Thermodynamic Theory of Structure, Stability, and Fluctuations]. — Moscow: Editorial URSS, 2003. — 280 p. [Russian translation].
17. Arzamasov B. N., Makarova V. I., Mulin G. G., Ryzhov N. M., Silaev V. I. Materialovedenie [Material Science]. — Moscow: Izd. MG TU im. N. E. Bauman, 2005. — 648 p.
18. Müller P., Neuman P., Storm R. Tablitsy matematicheskoi statistiki [The tables in mathematical statistics]. — Moscow: Financy i Statistika, 1982. — 278 p. [Russian translation].