

УДК 543.4:543.6

МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

© В. Б. Бичаев¹, А. В. Вячеславов¹, Б. В. Берелидзе²

Статья поступила 1 июля 2016 г.

На базе новых электронных компонентов и средств компьютерной техники проведена модернизация генератора импульсных разрядов и блока регистрации аналитического сигнала установки для определения водорода эмиссионным спектральным методом, найдены оптимальные параметры ее работы. Оценены метрологические характеристики методики определения водорода в диапазоне 0,001 – 0,1 % масс. в титановых сплавах с использованием модернизированной установки.

Ключевые слова: спектральный метод; определение водорода; импульсный разряд; ПЗС-линейка; повторяемость.

Спектральный метод определения водорода основан на частичной экстракции газа из анализируемого об-

разца под действием импульсного электрического разряда в потоке инертного газа (аргона) с одновременным возбуждением атомного спектра водорода [1 – 5]. Следует отметить, что этот метод, разработанный во второй половине XX века, не потерял своей актуаль-

¹ ЦНИИ конструкционных материалов КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: bichayev@gmail.com

² ОКБ «Спектр», г. Санкт-Петербург, Россия.

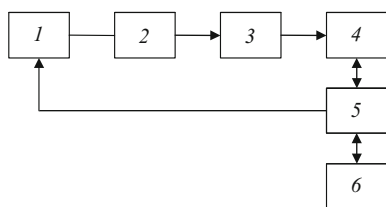


Рис. 1. Блок-схема установки для эмиссионного определения водорода: 1 — генератор импульсных разрядов; 2 — штатив; 3 — спектрометр; 4 — ПЗС-линейка; 5 — контроллер; 6 — управляющий компьютер

ности и в настоящее время [6 – 8] благодаря уникальной возможности локального определения водорода в поверхностных слоях анализируемых образцов, таких как трубы парогенераторов, сварные швы конструкций, электроды, подвергнутые катодному наводороживанию, и т. п.

Созданная в ЦНИИ КМ «Прометей» в 80-х годах установка для определения водорода в титановых сплавах морально и физически устарела.

Новая установка включает дифракционный спектрометр-монокроматор МДР-3 (Ломо, Россия), генератор импульсных разрядов на базе новых электронных компонентов и средств компьютерной техники, блок регистрации импульсных аналитических сигналов на основе многоэлементного матричного фотоэлектронного детектора (ПЗС-линейки), управляющий компьютер с соответствующим программным обеспечением. Блок-схема новой установки показана на рис. 1.

Генератор импульсных разрядов состоит из устройства управления, разрядного контура, мощного стабилизированного источника тока и устройства, обеспечивающего пробой (поджиг) аналитического промежутка. Основной частью схемы генератора импульсных разрядов является разрядный контур. Выбор параметров разрядного контура — напряжения (U), емкости (C), индуктивности (L) и сопротивления (R) — определяется, с одной стороны, стремлением к достижению высокой чувствительности и точности определения, а с другой — необходимостью уменьшения зоны поражения образца единичным разрядом для обеспечения высокой локальности анализа.

После оптимизации этих параметров были выбраны два основных режима работы генератора с зарядным напряжением 500 и 250 В при $C = 400$ мкФ, $L = 200$ мкГн, $R = 1$ Ом.

Противоэлектродом служит вольфрамовая проволока марки ВТ-7 диаметром 0,7 мм. Межэлектродный промежуток 0,1 мм обдувается аргоном со скоростью 1 л/мин.

Главной отличительной особенностью рассматриваемого метода определения водорода является импульсный характер испарения (выделения) водорода в разрядный промежуток, т.е. аналитический сигнал получается в результате однократного воздействия аperiодического CRL-разряда на анализируемый образец, причем длительность этого воздействия нахо-

дится в миллисекундном диапазоне. Поэтому регистрирующая система должна обладать достаточным быстродействием, чтобы передать этот сигнал по возможности в неискаженном виде. Принято считать, что для этого постоянная времени регистрирующей системы должна составлять не более 0,1 длительности импульса, измеренного на уровне 0,6 от максимальной амплитуды.

Система регистрации построена на базе ПЗС-линейки TCD 1204 (TOSHIBA, Япония) со следующими характеристиками: число светочувствительных элементов — 3600; размер одного светочувствительного элемента — 8×200 мкм; спектральный диапазон чувствительности — 400 – 1100 нм; разрядность АЦП — 12 разрядов.

Система регистрации состоит из двух модулей. Первый модуль представляет собой печатную плату, смонтированную в специальном корпусе. Плата содержит собственно ПЗС-линейку, усилитель и буфер, обеспечивающий передачу аналогового сигнала по кабелю. Модуль устанавливают непосредственно на монокроматор вместо одной из выходных щелей и юстируют таким образом, чтобы обеспечить наилучшую фокусировку спектральных линий на ПЗС-линейке. В связи с тем, что плоскость дисперсии не перпендикулярна оптической оси монокроматора, для обеспечения оптимальной фокусировки спектральных линий плата в модуле установлена наклонно под углом $2,5^\circ$.

Второй модуль включает в себя контроллер, выполненный в виде печатной платы, и блок питания. Модуль смонтирован в специальном корпусе. Контроллер обеспечивает управление ПЗС-линейкой; оцифровку аналогового сигнала, пропорционального интенсивности света, падающего на отдельные элементы ПЗС-линейки; управление источником возбуждения спектров (генератором импульсных электрических разрядов); передачу результатов измерений в компьютер.

Блок питания выполнен по классической схеме на двух трансформаторах и линейном стабилизаторе и вырабатывает напряжения $+5$ и ± 15 В, необходимые для питания контроллера и ПЗС-линейки.

Системой регистрации управляет компьютер с помощью программы WinCCD. Программа обеспечивает управление источником возбуждения спектров, прием результатов регистрации спектра в компьютер, измерение интегральной интенсивности выбранной спектральной линии с учетом фона, градуировку установки в единицах концентрации и определение концентраций водорода в анализируемых образцах.

Блок регистрации и программное обеспечение, разработанные ОКБ «Спектр», позволяют регистрировать спектр светового сигнала миллисекундной длительности и измерять интегральную интенсивность аналитической линии водорода и фона в ее окрестности (от 654 до 658 нм). Компьютерная программа дает возможность изменять значение ширины окрестности

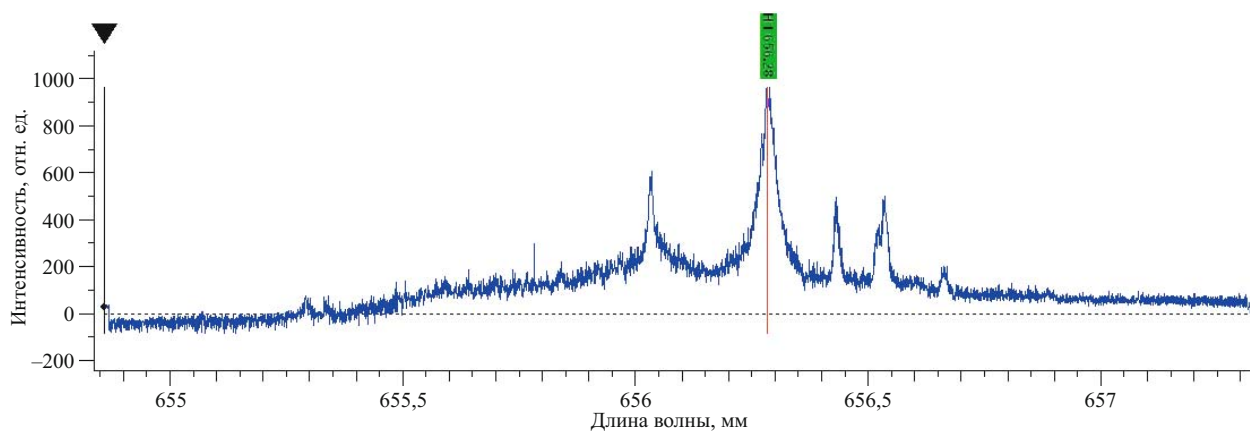


Рис. 2. Спектр образца титанового сплава ПТ-3В в окрестности аналитической линии водорода 656,28 нм

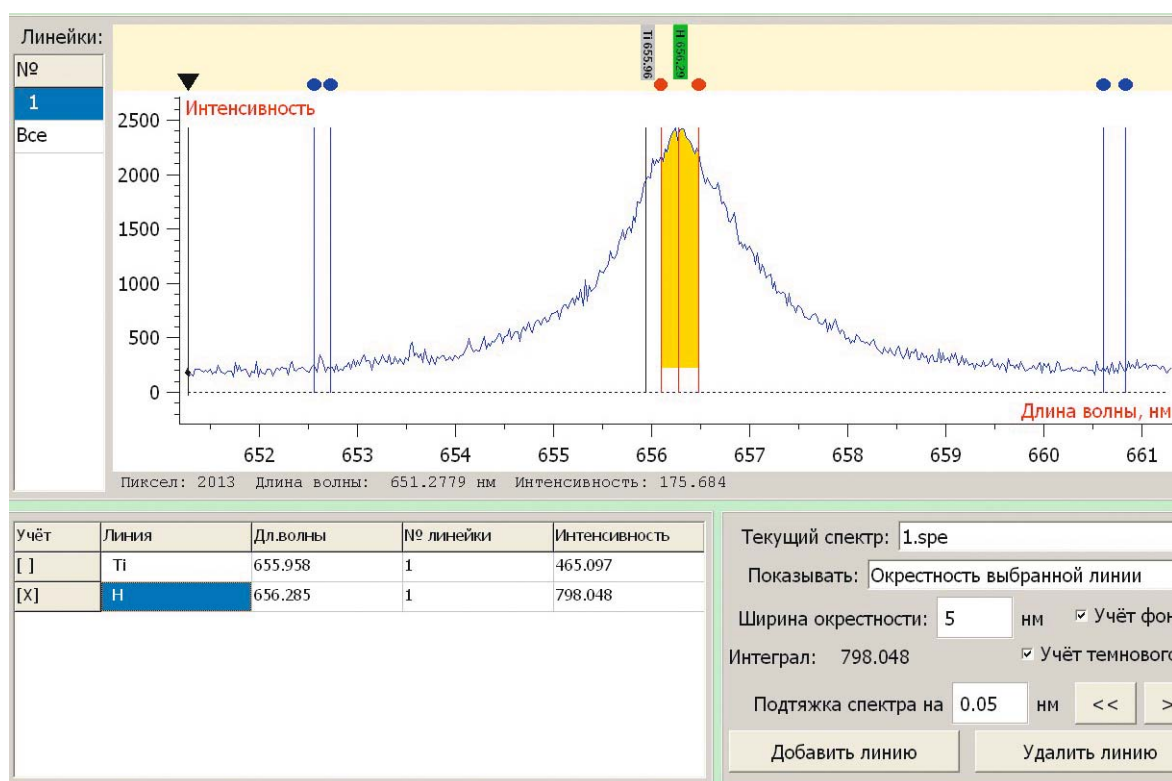


Рис. 3. Форма аналитической линии водорода с выбранными зонами интегрирования и измерения фоновых значений

и определять зону интегрирования с учетом структуры аналитической линии водорода и возможных спектральных наложений.

Блок регистрации аналитического сигнала устанавливаются в фокальной плоскости выходной щели монохроматора МДР-3. В качестве детектора используют линейку фотодиодов в количестве 3600 штук. Шаг структуры фотодиодной линейки — 0,02 нм.

Новый блок позволяет регистрировать спектр анализируемого образца в окрестности аналитической линии водорода от 654 до 658 нм (рис. 2).

Таким образом, разработанный блок позволяет измерять интегральную интенсивность диодов в зоне, центр которой находится на длине волны, соответ-

ствующей максимуму пика, а ширина задается шириной аналитической линии. Кроме этого, блок дает возможность измерять интегральную интенсивность фона в выбранной зоне справа и слева от аналитической линии (рис. 3).

Для оценки метрологических характеристик методики определения водорода в титановых сплавах с использованием модернизированной установки анализировали стандартные образцы предприятия сплава ПТ-3В, содержащие от 0,0015 до 0,1 % масс. водорода. Как отмечалось в работе [8], при его высоких содержаниях (>0,02 % масс.) наблюдается изменение параметров градуировочного графика вследствие самопоглощения излучения водорода. В связи с этим

Результаты определения водорода при различных режимах работы установки

Номер образца	Диаметр зоны поражения, мм			
	1		0,5	
	Содержание водорода, % масс.	S_p (в условиях повторяемости)	Содержание водорода, % масс.	S_p (в условиях повторяемости)
1	0,0017	0,009	0,0015	0,02
2	0,0015	0,02	0,0014	0,03
3	0,016	0,008	0,016	0,01
4	0,017	0,008	0,017	0,009
5	0,034	0,009	0,032	0,02
6	0,075	0,008	0,073	0,013
7	0,100	0,008	0,100	0,011

строили градуировочные графики для низких (0,001 – 0,02 % масс.) и высоких (0,02 – 0,1 % масс.) содержания водорода. Модернизированная установка обеспечивает проведение измерений в двух режимах работы генератора с различием в размерах зоны поражения единичным разрядом по диаметру от 0,5 до 1 мм.

В таблице показаны результаты определения водорода в образцах титанового сплава диапазоне от 0,001 до 0,1 % масс.

Таким образом, в результате проведенной модернизации на базе новых электронных компонентов и средств компьютерной техники создана современная установка для определения водорода в титановых сплавах, найдены оптимальные параметры работы генератора импульсных разрядов и выбраны условия регистрации аналитической линии водорода и фоновых точек вблизи нее, а также оценены метрологические характеристики методики определения водорода в титановых сплавах в диапазоне 0,001 – 0,1 % масс. с использованием усовершенствованной установки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свентицкий Н. С., Сухенко К. А., Галлонов П. П. и др. Спектральный анализ титана и его сплавов на азот, водород и кислород / Заводская лаборатория. 1956. Т. 22. № 6. С. 668 – 673.
2. Боровский И. Б., Скотников С. А. Аппаратура и методика спектрального определения водорода в титане / Титан и его сплавы. Вып. 2. Металлургия титана. — М.: АН СССР, 1959. С. 165 – 173.

3. Буянов Н. В., Вашков О. И., Гаврилова В. К., Коротков В. Ф. Спектральное определение водорода в титане / Титан и его сплавы. Вып. 2. Металлургия титана. — М.: АН СССР, 1959. С. 174 – 178.
4. Барашева Т. В. О локальном спектральном определении водорода в титане и его сплавах / Журн. прикл. спектроскопии. 1971. Т. 14. № 6. С. 973 – 977.
5. Бичаев В. Б., Мосичев В. И. Усовершенствованный спектральный метод анализа водорода в сплавах с применением импульсного разряда. — Л.: ЛДНТП, 1984. — 35 с.
6. Барашева Т. В., Давыдов Д. М., Тишин И. Г. Об усовершенствовании спектрального эмиссионного метода определения водорода в титановых сплавах / Сб. материалов Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии. Краснодар, 2012. С. 9.
7. Барашева Т. В., Давыдов Д. М., Летов А. Ф., Тишин И. Г. О возможности уменьшения глубины поверхностного слоя исследуемого материала при определении водорода в титановых сплавах эмиссионным спектральным методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 2. С. 18 – 21.
8. Барашева Т. В., Давыдов Д. М., Летов А. Ф., Тишин И. Г. Особенности определения высоких содержаний водорода в титановых сплавах эмиссионным спектральным методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 6. С. 16 – 21.

REFERENCES

1. Sventitskii N. S., Sukhenko K. A., Gallonov P. P., et al. Spectral determination of nitrogen, hydrogen and oxygen in titanium alloys / Zavod. Lab. 1956. Vol. 22. N 6. P. 668 – 673 [in Russian].
2. Borovskii I. B., Skotnikov S. A. Equipment and method of spectral determination of hydrogen in titanium / Titanium and its alloys. Issue 2. Metallurgy of titanium. — Moscow: Izd. AN SSSR, 1959. P. 165 – 173 [in Russian].
3. Buyanov N. V., Vashkov O. I., Gavrilova V. K., Korotkov V. F. Spectral determination of hydrogen in titanium / Titanium and its alloys. Issue 2. Metallurgy of titanium. — Moscow: Izd. AN SSSR, 1959. P. 174 – 178 [in Russian].
4. Barasheva T. V. About local spectral determination of hydrogen in titanium and alloys / Zh. Prikl. Spektrosk. 1971. Vol. 14. N 6. P. 973 – 977 [in Russian].
5. Bichaev V. B., Mosichev V. I. Improved spectral method of determination of hydrogen in alloys using pulse discharge. — Leningrad: Izd. LDNTP, 1984. — 35 s.
6. Barasheva T. V., Davydov D. M., Tishin I. G. About improvement of spectral emission method of hydrogen determination in titanium alloys / Proc. of the All-Russian Conference on Analytical Spectroscopy. Krasnodar, 2012. P. 9 [in Russian].
7. Barasheva T. V., Davydov D. M., Letov A. F., Tishin I. G. On the possibility of reducing the depth of surface layer of tested material upon hydrogen determination in titanium alloys using emission spectral method / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 2. P. 18 – 21 [in Russian].
8. Barasheva T. V., Davydov D. M., Letov A. F., Tishin I. G. Features of determining high content of hydrogen in Ti alloys by emission spectral method / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 6. P. 16 – 21 [in Russian].