

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт технологии металлов

Е. И. Марукович
А. Г. Непокойчицкий

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ



Минск
«Беларуская навука»
2013

УДК 543.423

Марукович, Е. И. Эмиссионный спектральный анализ / Е. И. Марукович, А. Г. Непокойчицкий ; Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т технологии металлов. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 307, [1] с. – ISBN 978-985-08-1613-9.

Представлены результаты исследований закономерностей поступления вещества в плазму разряда применительно к требованиям совершенствования спектрального анализа. Рассмотрены образцы приборов и специальные изделия для сокращения времени пробоподготовки и анализа. На примерах показана перспективность применения средств вычислительной техники для получения спектральной информации и обработки результатов. Большое внимание уделено разработке новых и совершенствованию известных методик контроля толщины и элементного состава различных видов покрытий, контроля микроколичеств элементов в пробах.

Рекомендована для инженерно-технических работников предприятий, сотрудников НИИ, а также в качестве учебно-методического пособия для студентов соответствующих специальностей.

Табл. 24. Ил. 138. Библиогр.: 101 назв.

Р е ц е н з е н т ы:

доктор физико-математических наук, профессор В. И. Борисов,
доктор физико-математических наук А. Г. Анисович

ISBN 978-985-08-1613-9

© Марукович Е. И., Непокойчицкий А. Г.,
2013

© Оформление. РУП «Издательский дом
«Беларуская навука», 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие современной науки и техники требует применения чувствительных, точных и экономичных методов контроля химического состава различных материалов. Среди многочисленных физико-химических методов анализа элементного состава вещества значительное место отводится эмиссионному микро-спектральному анализу проб ограниченной массы благодаря его высокой чувствительности, точности и экспрессности.

Все возрастающие требования к качеству изделий, их долговечности и миниатюризации обуславливают необходимость дальнейшего совершенствования спектрального анализа. В известной мере это может быть достигнуто углубленным изучением закономерностей поступления материала проб в электроразрядную и лазерную плазму и температурного режима источника света для эмиссионного спектрального анализа. Значительная роль в этих процессах принадлежит применению приборов с фотоэлектрической регистрацией спектров, например программно-аппаратных комплексов, средств вычислительной техники и математических методов наименьших квадратов и полиномиальных математических моделей. Кроме этого, полезно знать и уметь эффективно использовать различные виды электрических разрядов и лазерного излучения, а также спектральную аппаратуру и специальные изделия, упрощающие пробоподготовку и проведение спектрально-аналитических исследований.

Существенное влияние на точность анализа оказывает способ перевода вещества в плазму разряда. Поэтому необходимо

учитывать ряд обстоятельств: способ отбора пробы, вид электрического разряда, конструкцию электродов, теплофизические свойства контролируемого образца и т. д. С целью снижения влияющих факторов целесообразно использовать пробы с ограниченным количеством вещества (дозированные пробы), а характер поступления вещества оценивать по так называемым кривым выгорания, которые описывают временное изменение интенсивности спектральных линий в процессе его атомизации. Благодаря малой концентрации пробы не проводится так называемый обжиг или обыскривание. Практически отсутствует реабсорбция спектральных линий. Это создает благоприятные условия для получения оптимального соотношения интенсивностей спектральных линий и фона. Все это несомненно влияет на точность и чувствительность анализа и создает благоприятные условия для теоретической оценки поступления вещества в плазму разряда и разработки на этой основе методик спектрального анализа. К пробам ограниченной массы следует отнести минимальные массы пробы, необходимые для анализа с микроколичеством контролируемых элементов. Применение спектрального анализа проб ограниченной массы особенно перспективно при производстве изделий новой техники, имеющей тенденцию к миниатюризации, к которой предъявляются высокие требования по надежности и долговечности. Все это обуславливает в какой-то степени необходимость систематизировать имеющиеся сведения по использованию эмиссионного спектрального анализа проб ограниченной массы.

С целью повышения чувствительности и точности микроспектрального анализа в книге приведена упрощенная теория перевода вещества в плазму электрического разряда в источниках света для спектрального анализа на основе изучения закономерностей формирования интенсивности спектральных линий. В качестве примера описан эффективный метод построения эмпирических градуировочных характеристик с использованием полиномиальных математических моделей. При этом снижается погрешность их построения, а следовательно, и погрешность результатов анализа.

Даны рекомендации для практического спектрального анализа проб ограниченной массы под действием электроразрядной плазмы и лазерного излучения. Описаны наиболее широко используемые виды электрических разрядов, а также электроразрядные, лазерные и лазерно-электроразрядные источники света и другая спектральная аппаратура.

Приведены методы локализации электрических разрядов на поверхности исследуемых образцов, подготовки проб к анализу и приспособления для формообразования торцов металлических электродов. Описаны универсальный и комбинированный штативы для экспрессного анализа под действием лазерного излучения и плазмы электрических разрядов.

Представлены экспериментальные результаты закономерностей перевода дозированного количества вещества при использовании различных видов электрических разрядов, а также показана возможность применения монолитных образцов в качестве эталонов при спектральном анализе. Рассмотрены некоторые закономерности формирования интенсивности спектральных линий при анализе проб, в которых имеет место взаимное влияние элементов на результаты анализа.

Приведен довольно обширный материал по спектральному анализу элементного состава и толщины покрытий на различных подложках, включений в металлах и сплавах под действием электрических разрядов и лазерного излучения. Приведены примеры применения эмиссионного спектрального анализа проб ограниченной массы в различных отраслях народнохозяйственной деятельности: металлургии, металловедения, биологии, медицины, криминалистики и др.

Несмотря на изменяющиеся в изданиях сведения по физике и технике спектрального анализа, приведенные в книге материалы, по нашему мнению, представляют определенную значимость и актуальность в настоящее время.

НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В настоящее время трудно найти какую-либо отрасль народнохозяйственной деятельности, где бы не применялся эмиссионный спектральный анализ (ЭСА) благодаря его высокой чувствительности, точности и экспрессности. Однако все возрастающие требования к качеству производимой продукции (долговечность, надежность, миниатюризация, снижение стоимости и т. д.), несомненно, предопределяют необходимость постоянно совершенствования ЭСА.

Это может быть достигнуто углубленным изучением многих факторов, влияющих на формирование спектральных линий. Одним из них является изучение закономерностей перевода пробы контролируемого вещества в плазму электрического разряда. И так как этот процесс достаточно сложный, целесообразно его изучение начинать с более простых случаев, которые в известной мере не влияли бы на процесс формирования интенсивности спектральных линий. Для этого, в частности, рекомендуется использовать в исследованиях пробы вещества ограниченной массы (например дозированное количество), в которых контролируемые элементы находятся в микроколичествах.

Характер поступления вещества в плазму целесообразно изучать по так называемым кривым выгорания, которые характеризуют временной ход изменения интенсивности спектральных линий в процессе действия разряда.

Важным элементом для повышения точности ЭСА является строгое построение градуировочных графиков. Исследования показали целесообразность их применения для регрессивного ана-

лиза, который позволяет оценивать адекватность каждой модели и выбирать в качестве оптимального такое уравнение регрессии, которое обладает минимальной остаточной адекватностью.

В настоящей главе рассмотрены некоторые закономерности перевода вещества в плазму разряда в источниках света для спектрального анализа. Предлагается метод спектрального анализа по максимальной интенсивности спектральных линий и пути снижения влияния так называемых третьих элементов на примере анализа кремнистых латуней. Рассмотрен механизм поступления вещества в плазму при анализе элементного состава металлов и сплавов.

1.1. Метод количественного эмиссионного спектрального анализа по измерениям максимальной интенсивности спектральных линий в процессе выгорания вещества

При спектральном анализе часто применяется прием полного сжигания дозированного количества вещества, нанесенного на электроды. На основании метода «спектральных энергий» за меру концентрации элемента в пробе принимается интегральная интенсивность спектральной линии определяемого элемента, получаемая при полном сжигании взятого для анализа вещества.

Показано, что изменение интенсивности спектральной линии в процессе выгорания дозированного количества вещества при воздействии электрического разряда можно описать эмпирически полученной зависимостью [1, 2]

$$i = i_0 e^{-\alpha t} (1 - e^{-\beta t}), \quad (1.1)$$

где i – интенсивность спектральной линии; i_0 – интенсивность спектральной линии в начальный момент времени для случая мгновенного нарастания интенсивности; α и β – постоянные величины, соответственно характеризующие скорость выгорания вещества и скорость нарастания интенсивности спектральной линии и зависящие от условий анализа; t – время.

Интегральная интенсивность спектральной линии при полном выгорании вещества, согласно формуле (1.1):

$$I = \int_0^{\infty} i dt = i_0 \frac{\beta}{\alpha(\alpha + \beta)}. \quad (1.2)$$

Из формулы (1.1) следует также, что в процессе выгорания вещества интенсивность спектральной линии достигает максимального значения, равного

$$i_{\max} = i_0 \frac{\beta}{\alpha + \beta} \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right)^{\alpha/\beta}, \quad (1.3)$$

а затем убывает.

Из сравнения формул (1.2) и (1.3) видно, что максимальная интенсивность пропорциональна интегральной интенсивности:

$$i_{\max} = i_0 \frac{\beta}{\alpha + \beta} \alpha \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right)^{\alpha/\beta} I \alpha \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right)^{\alpha/\beta}. \quad (1.4)$$

Таким образом, мерой концентрации определяемого элемента при количественном эмиссионном спектральном анализе может служить не только интегральная, но и максимальная интенсивность спектральной линии. Для регистрации максимума интенсивности спектральной линии используется прием регистрации спектра с разрешением во времени.

На основании существования аналогии между процессами выгорания дозированного количества вещества и процессами обжига начальная стадия последних, включая момент наступления максимальной интенсивности, может быть также описана формулой (1.1). Это дает основание применять предлагаемый метод не только для анализа дозированного количества вещества, но и для анализа монолитных образцов.

Наличие концентрационной чувствительности для максимальной интенсивности спектральной линии иллюстрируется рис. 1.1, где приведены изменения во времени интенсивности линии Zn I 481,0 нм для случая сжигания дозированного количества вещества и для случая обжига монолитных образцов медно-цинковых сплавов с различным содержанием цинка.

На рис. 1.2 представлены градуировочные кривые для количественного определения Cr, Ba, Zn, Mn, Ag и Pb в растворах и Mn, Cr, Zn и Ni в монолитных образцах, построенные по предлагаемому методу в координатах $\lg I_{\max} - \lg C$. Экспериментальные данные получены на фотоэлектрическом стилеметре ФЭС-1. Источником возбуждения спектра служил генератор с электронным управлением ГЭУ-1. Изменение интенсивности спектральной линии в процессе выгорания вещества записывалось на электронном потенциометре ЭПП-09. В качестве приемника излучения применялся фотоумножитель ФЭУ-18А.

Анализ растворов Mn, Pb, Zn проводился в режиме дуги переменного тока при токе 2–3 А и фазе поджига 90°; анализ Ag, Ba, Cr – в низковольтной искре емкостью 20–40 мкФ и нулевой индуктивностью.

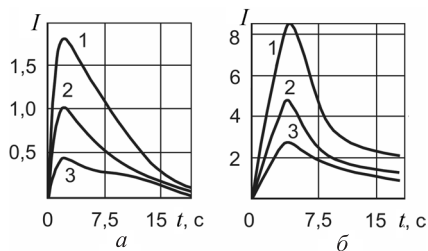
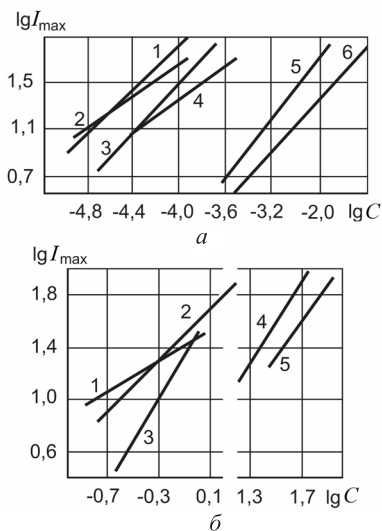


Рис. 1.1. Изменение интенсивности спектральной линии Zn I 481,0 нм в процессе выгорания дозированного количества вещества: *a* – 1 – $2 \cdot 10^{-5}$ г; 2 – 10^{-5} ; 3 – $5 \cdot 10^{-6}$ г и в процессе обжига монолитных образцов: *б* – 1 – 2%; 2 – 17; 3 – 7%

Рис. 1.2. Градуировочные графики: *a* – для анализа растворов (1 – Cr I 425,4 нм; 2 – Ba II 455,4; 3 – Zn I 481,0; 4 – Mn I 478,3; 5 – Ag I 520,9; 6 – Pb I 405,8 нм); *б* – для анализа монолитных образцов (*1* – Mn I 478,3 нм (алюминиевый сплав, комплект эталонов № 7); 2 – Cr I 520,5; 3 – Mn I 478,3 (сталь, комплект эталонов № 5); 4 – Zn I 481,0 (медно-цинковый сплав); 5 – Ni I 471,4 нм (медно-никелевый сплав))

Исследуемые химические элементы наносились из раствора пробы в виде капель в лунки на медных электродах. Это обеспечивало при высыхании концентрацию сухого остатка на малой площади. Для прочного закрепления последнего использовался водный раствор сахарозы.

Монолитные образцы исследовали в полярных режимах дуги и низковольтной искры. Цинк анализировали в дуге при силе тока 1 А, марганец, хром и никель – в искре емкостью 20–40 мкФ и нулевой индуктивностью. Во всех случаях проба служила катодом. Данные режимы характеризуются локальностью поражения образца, что позволяет получать четко выраженные максимумы интенсивностей в начальный период действия разряда.

Подставными электродами для анализа растворов и монолитных образцов служили медные стержни, заточенные на конус. Аналитический промежуток устанавливался 1,5 мм.

Данная методика позволяла получить достаточно хорошую воспроизводимость результатов опыта.

Метод количественного эмиссионного спектрального анализа по максимальной интенсивности спектральной линии в процессе выгорания вещества позволяет повысить чувствительность и сократить время анализа по сравнению с обычными методами спектрального анализа, использующими интегральную интенсивность спектральных линий без разрешения спектров во времени.

Более высокая чувствительность спектрального определения по предлагаемому методу вытекает из того факта, что в процессе выгорания вещества в момент максимума интенсивности спектральной линии достигается максимальное отношение интенсивности линии к интенсивности фона. Это отношение меньше при обычных методах анализа, не применяющих временного разрешения при регистрации интенсивности спектра.

Сокращение времени в этом методе анализа обеспечивается отсутствием необходимости полного сжигания исследуемой пробы при анализе дозированного количества вещества. В случае анализа монолитных образцов отпадает необходимость в проведении предварительного обжига, так как определение

концентрации производится именно в начальной стадии обжига. Таким образом, в обоих случаях сокращается время экспозиции.

Следует отметить, что изменение интенсивности спектральных линий в процессе выгорания вещества, в том числе и максимальная интенсивность спектральных линий для монолитных образцов, зависит от процессов поступления вещества. Воспроизводимые градуировочные графики получаются в случае, когда наблюдается так называемое регулярное поступление вещества, т. е. когда имеет место прямая пропорциональная зависимость между концентрацией исследуемого элемента в образце и в облаке разряда.

При наличии взаимных влияний элементов «регулярное» поступление вещества нарушается и градуировочные графики не всегда являются прямолинейными. Такие зависимости наблюдаются в случае проведения спектрального анализа по максимальной интенсивности спектральных линий для кремнистых латуней и медно-никелевых бинарных сплавов. Таким образом, и в методе спектрального анализа по максимальной интенсивности спектральных линий необходимо учитывать взаимные влияния элементов.

1.2. О связи процессов выгорания дозированного количества вещества и обжига при спектральном анализе

Под действием электрического разряда поступление вещества в плазму происходит из некоторого ограниченного объема образца. Изменение состава пробы в зоне действия разряда в случае массивного электрода в некоторой мере компенсируется процессами диффузии вещества из глубины образца. Если диффузия незначительна, то процессы «обжига» и «обыскривания» имеют те же закономерности, что и процессы выгорания дозированного количества вещества. Экспериментальные данные подтверждают такое предположение.

Для исследования дозированного количества вещества использовался серноокислый цинк, раствор которого наносился на угольные электроды.

Процессы «обжига» и «выгорания» изучались на сплаве медь–цинк с содержанием цинка 47%. Все временные развертки спектра осуществлялись на фотоэлектрическом стилоскопе ФЭС-1.

Как видно из рис. 1.3, *а, б*, кривые изменения во времени интенсивности спектральной линии Zn I 481,0 нм подобны. Обе кривые имеют максимумы и медленно спадающие части. Для кривой выгорания дозированного количества вещества интенсивность линии цинка убывает быстрее, чем в случае обжига, что связано, по-видимому, с процессами диффузии цинка в зону действия разряда при использовании монолитного образца.

Подобные изменения интенсивности спектральных линий в процессе обжига наблюдали Пфундт и Кремпль [3] для компонентов стали (Mn, Gr, Si), в том числе и для железа. Для алюминиевых сплавов также наблюдаются аналогичные зависимости.

Процессы выгорания дозированного количества цинка и процессы обжига являются главным образом процессами непрерывного изменения концентрации химических элементов в зоне действия разряда. Если эти процессы прерывать, то после прерыва интенсивность спектральной линии очень быстро устанавли-

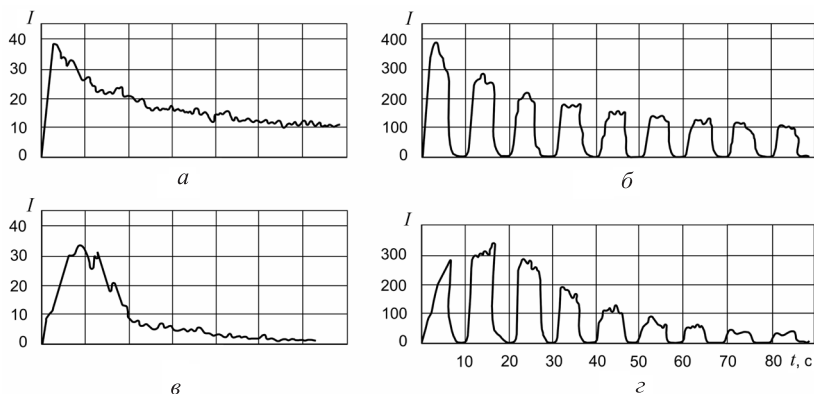


Рис. 1.3. Сравнение кривых обжига (*а*) и выгорания (*б*). Режим анализа: низковольтная искра, $C = 10,0$ мкФ, $I = 1$ А, $L = 0$, аналитический промежуток 2 мм. Латунь содержит 47 % цинка, дозированное вещество 0,02 мг цинка. Кривые (*в*, *г*) обжига и выгорания цинка при прерывистом действии разряда

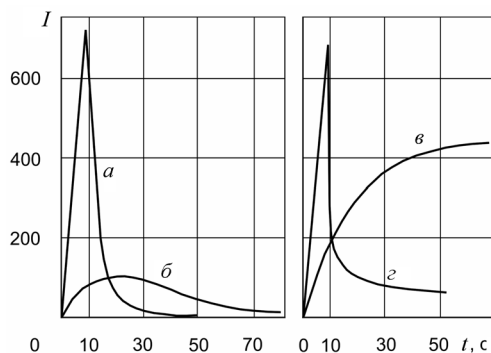


Рис. 1.4. Кривые выгорания дозированного количества цинка 0,02 мг (*а, б*) и обжига образца латуни, содержащего 47% цинка (*в, з*)

ливается на том же значении, которое она имела до перерыва. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 1.3, *в, з*.

При нанесении дозированного количества вещества на малой площади интенсивность линии цинка имеет высокий максимум; при нанесении того же количества вещества на большей площади максимум становится меньшим по величине, а кривая имеет более пологий вид рис. 1.4, *а, б*. Аналогично, если кривая обжига латунного образца, содержащего 47% цинка, имеет пологий и растянутый вид (рис. 1.4, *в*), то при искусственном ограничении поверхности образца, поражаемого тем же разрядом, кривая обжига имеет высокий резкий максимум (рис. 1.4, *з*). Кривые изменения интенсивности усреднены по результатам пяти измерений. Интенсивность отложена в относительных единицах.

Таким образом, между процессами выгорания дозированного количества вещества и процессами обжига и обыскривания существует глубокая аналогия. Это дает возможность описывать процессы обжига эмпирической зависимостью (1.1) и применять метод спектрального анализа по максимальной интенсивности для контроля металлов и сплавов.

1.3. Исследование взаимных влияний элементов при спектральном анализе кремнистых латуней

Совершенствование методов эмиссионного спектрального анализа в ряде случаев затруднено из-за взаимного влияния элементов. Эти влияния проявляются в искажении концентрационной зависимости, вызванной присутствием в пробе дополнительных элементов. Наблюдаемые при этом искажения обусловлены нарушением так называемого регулярного поступления вещества. При регулярном поступлении вещества существует пропорциональная зависимость между концентрацией элемента в образце и в облаке разряда. Эти нарушения вызваны совокупностью процессов, протекающих как в самой газоразрядной плазме, так и на поверхности электродов [4].

Метод эмиссионного спектрального анализа по максимумам интенсивности спектральных линий успешно используется при проведении исследований по выбору и обоснованию рациональных путей снижения (или усиления) взаимных влияний элементов. Большим преимуществом этого метода является его экспрессность, которая позволяет проводить широкий круг исследований в короткие сроки.

Данный метод был применен при изучении влияния элементов в кремнистых латунях. Использовалась спектральная линия Zn I 481,0 нм (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Химический состав образцов кремнистых латуней, %

Номер эталона	Медь	Цинк	Кремний
51	77,4	21,0	1,6
52	78,8	17,4	2,3
53	81,2	13,7	3,6
54	80,1	12,8	5,5

Исследования проводились в переменных и униполярных режимах дуги и искры, получаемых от генератора ГЭУ-1. В качестве подставных электродов использовались графитовые и алюминиевые стержни, заточенные на конус. Выбор указанных под-

ставных электродов был обусловлен тем, что при их использовании в одном и том же электрическом режиме наблюдаются существенные различия в ходе кривых обжига и обыскривания. Применение алюминиевых электродов в качестве подставных позволяет значительно усилить локализацию электрических разрядов по сравнению с угольными. Эффект обжига и обыскривания в этом случае завершается быстрее. Пятна поражений имеют различный вид. Площади поражений, полученные при алюминиевых и угольных противозэлектродах, измерялись после очистки их от нагара.

На рис. 1.5 приведены фотографии обыскренных поверхностей, полученных в режимах низковольтной искры и дуги при подставных угольных (*а, в*) и алюминиевых (*б, г*) электродах, заточенных на конус с углом заточки 30° . Аналитический промежуток во всех режимах составлял 1,5 мм. Емкость искры 40,0 мкФ. Из фотографий видно существенное различие в размерах и характере поражения образцов. Наибольшие площади поражений наблюдаются при использовании угольных электродов. В искре переменного тока и анодной полярности при обыскривании образца структура в поверхностном слое почти одинакова (рис. 1.5, *а*). Обыскренные поверхности покрыты сплошными окисными пленками с множеством точечных поражений. Площадь обыскривания при анодном включении образца примерно в 2 раза меньше площади, полученной в искре переменного тока. Число точечных поражений также меньше, и они расположены главным образом на периферии пятна, в то время как в искре переменного тока они имеются по всей поверхности. Это объясняется более высоким сопротивлением окалины в центре пятна в случае анодного режима.

В искре катодной полярности (образец – катод) с угольными электродами наблюдается наименьшая площадь поражения. Обыскренная поверхность в этом режиме характеризуется практически полным отсутствием окислов. На поверхности местами видны лишь отдельные точечные и окисные бугорки. Отличительной чертой поражений, полученных с подставными алюминиевыми электродами (рис. 1.5, *б*), является отсутствие во всех

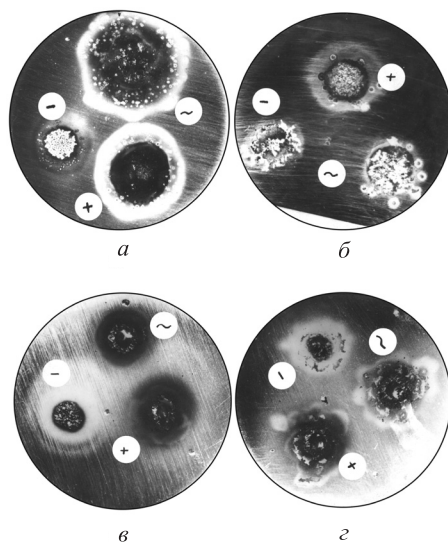


Рис. 1.5. Фотографии поражений образца электрическими разрядами: *а, в* – при подставных угольных электродах; *б, г* – алюминиевых (*а, б* – искровые режимы; *в, г* – дуговые). Очаги поражений: ~ – полученные в электрических разрядах переменной полярности; – – в катодных режимах (образец – катод); + – в анодных режимах (образец – анод)

режимах сплошных окислов по всей обыскренной поверхности. Пятна поражений представляют собой чередование окисленных и неокисленных участков образца. В искре переменного тока структура пораженной поверхности подобна структуре, полученной в катодном режиме.

Особенностью катодного режима с использованием подставных алюминиевых электродов является также то, что окисные образования на поверхности пятна очень сильно связаны с материалом самого сплава. Прочность окислов заставляет разряд воздействовать на свежие участки образца, вызывая взрывообразное поступление вещества с поверхности электродов.

На рис. 1.6 приведены аналитические графики, построенные в координатах логарифм максимальной интенсивности – логарифм концентрации для образцов кремнистых латуней. Макси-

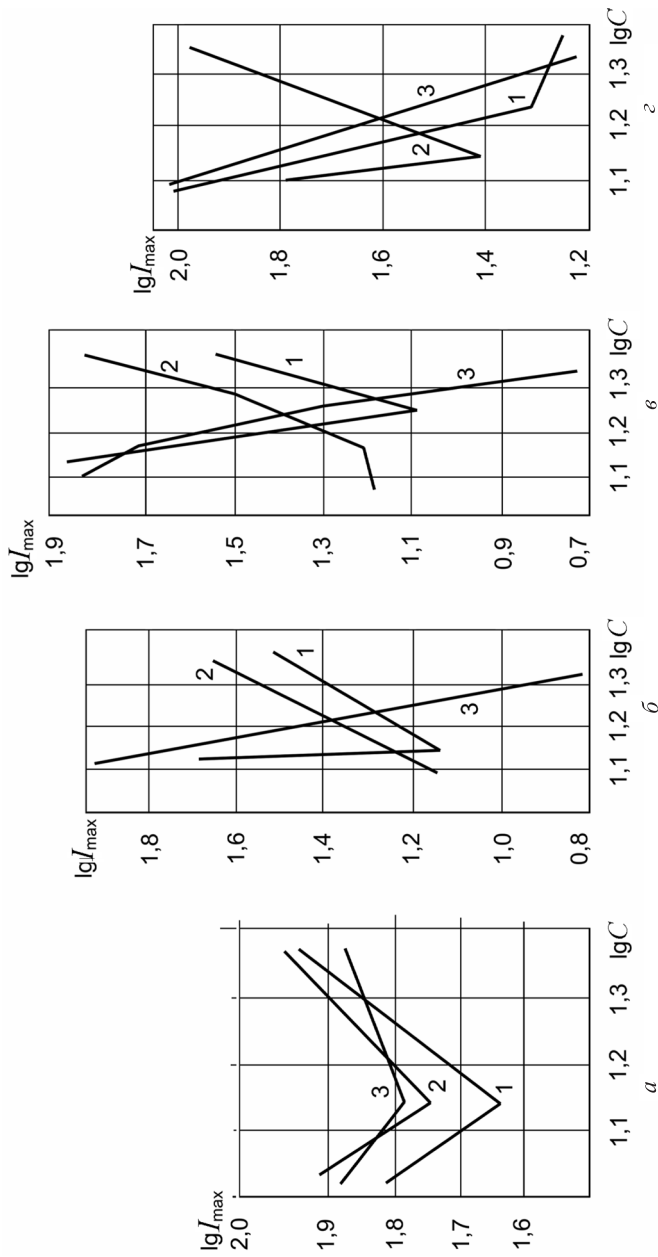


Рис. 1.6. Зависимость максимальной интенсивности спектральной линии ($Zn\ 1481,0\ \text{nm}$) от концентрации цинка в кремнистых латунях, полученные в искровых и дуговых режимах: *а, в* – с подставными угольными электродами; *б, г* – с алюминиевыми (*г* – искра и дуга переменного тока; *2, 3* – катодной и анодной полярности соответственно)

мальная интенсивность аналитической линии Zn I 481,0 нм соответствует интенсивности в самые начальные моменты обжига и обжаривания исследуемых образцов. При более длительном действии разряда наблюдаются большие разбросы интенсивности и судить о величине максимальной интенсивности не представляется возможным. Каждая точка графиков соответствует среднему значению из пяти измерений. Графики построены с целью оценки влияния составляющих сплава на величину максимальной интенсивности линии цинка.

На рис. 1.6 видно, что для режимов дуги и искры катодной полярности для подставных угольных и алюминиевых электродов наблюдается снижение влияния состава кремнистых латуней. Наиболее сильно это проявляется в искре катодной полярности с алюминиевыми подставными электродами. График в этом режиме прямолинеен в диапазоне рассмотренных концентраций цинка и имеет тангенс угла наклона порядка 2. Для режимов анодной полярности наблюдается обратная зависимость. Максимальная интенсивность линии Zn I 481,0 нм уменьшается с увеличением содержания цинка в образцах. Содержание же кремния в этих сплавах больше при меньших концентрациях цинка. Наблюдаемые зависимости в анодных режимах объясняются, очевидно, тем, что в этих режимах имеет место плавное испарение вещества, вызывающее своеобразное протекание физико-химических процессов на электродах, которые и обуславливают избирательное поступление вещества.

Полученные результаты в исследованиях с кремнистыми латунями позволяют рекомендовать катодный режим искры ($C = 40,0$ мкФ, $L = 0$) с алюминиевым подставным электродом.

Для проверки возможности устранения влияния «третьих» элементов в указанном выше режиме были получены в одинаковых условиях градуировочные графики для кремнистых латуней и бинарных медно-цинковых сплавов. Из рис. 1.7 видно, что графики для кремнистых латуней и бинарных сплавов не совпадают и имеют разный наклон. Это свидетельствует о том, что полного устранения влияния элементов в катодном режиме низковольтной искры с подставным алюминиевым электродом не

достигается. Однако благодаря регулярному поступлению вещества сплавов (наличие прямолинейных графиков) появляется возможность, как и в случае металлических покрытий, использовать в качестве эталонов для определения концентрации цинка в кремнистых латунях образцы медно-цинковых сплавов. Показана возможность спектрального определения цинка в кремнистых латунях по эталонам бинарных медно-цинковых сплавов при изменении электрического режима низковольтной искры катодной полярности.

На рис. 1.7 приведены градуировочные графики для определения концентрации цинка в указанных сплавах при напряжении питания источника света 215 и 240 В. Графики, полученные при напряжении 240 В, смещены вверх по сравнению с графиками, полученными при 215 В. Однако в пределах погрешности опыта концентрации цинка, определяемые в кремнистых латунях по эталонам бинарных сплавов, не изменялись.

Катодный режим искры с алюминиевым подставным электродом обеспечивает регулярность поступления вещества в начальной стадии обескискования. Таким образом, метод спектрального анализа по максимальной интенсивности спектральных линий в сочетании с этим режимом позволяет снизить влияние «третьих» элементов, дает возможность спектрального анализа сложных сплавов по эталонам более простых, содержащих определяемые элементы.

В качестве эталонов можно использовать широкий ассортимент сплавов, содержащих исследуемый элемент. Как и в случае

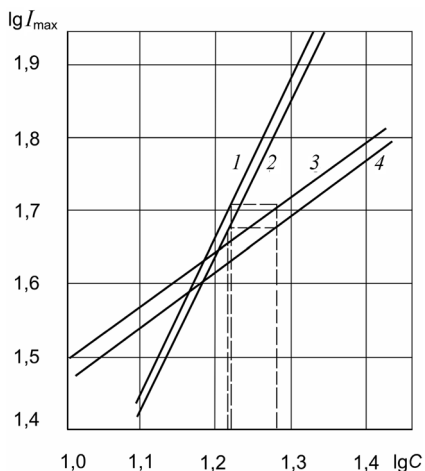


Рис. 1.7. Аналитические графики для определения цинка в кремнистых латунях (1, 2) и бинарных медно-цинковых сплавах (3, 4): 1, 3 – графики, полученные при напряжении питания источника 240 В; 2, 4 – 215 В

определения толщины покрытий, можно придать образцам условные концентрации определяемых элементов.

1.4. О механизме поступления вещества в плазму разряда в источниках света при спектральном анализе металлических образцов (заготовок)

В результате электрического пробоя окисного слоя на металлической основе, полученного путем прокаливания образцов при температуре порядка 900 °С, образуется металлический канал за счет восстановления металла из окисла [5].

При воздействии электрических разрядов на металл также появляются окисные слои. Для них, как и для образцов, окисленных в электрической печи, характерно образование на поверхности и в глубине металлических каналов. Материал электродов, подводящих напряжение к поверхности окисла, существенного влияния на результаты исследований не оказывает.

В качестве модельного образца при исследовании закономерностей поступления вещества в плазму разряда использовались образцы меди с покрытием из закиси меди, полученным в электрической печи. Они удобны в эксперименте, а полученные результаты характерны и для других окисных систем.

На рис. 1.8, *а, б* в качестве примера стрелками указаны фотографии линейных каналов, а на рис. 1.8, *в* – шлиф канала, образованного внутри окисла. Использовались высоковольтные поджигающие импульсы от генератора ГЭУ-1. Окисный слой на образце (*а*) получен при обжиге меди в дуге переменного тока, на рис. 1.8, *б–д*, путем окисления в электрической печи. Подобные каналы были получены также на образцах свинца, никеля, железа и других металлах. Напряжение источника подавалось на электроды, имевшие непосредственный электрический контакт с поверхностью исследуемых образцов. В источниках света для спектрального анализа пробой окислов происходит в условиях, под действием высоковольтного импульса, когда один из электродов отделен от другого воздушной средой. Проведенные эксперименты показали, что и в этом случае пробой также за-

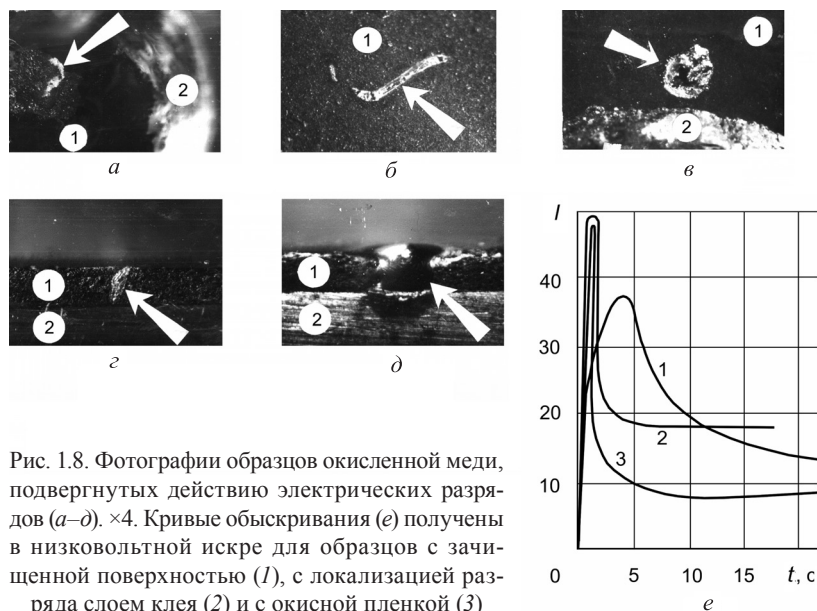


Рис. 1.8. Фотографии образцов окисленной меди, подвергнутых действию электрических разрядов (а–д). $\times 4$. Кривые обыскривания (е) получены в низковольтной искре для образцов с зачищенной поверхностью (1), с локализацией разряда слоем клея (2) и с окисной пленкой (3)

вершается образованием канала по глубине окисного слоя. После создания токопроводящего канала развивается основной разряд. В результате происходит разрушение канала стенок окислов вокруг него и подокисный слой металла.

Таким образом, можно считать, что окислы, полученные в зоне действия разряда на металле, по свойствам идентичны окислам, полученным прокаливанием. Роль поджига в источниках света для спектрального анализа состоит не только в ионизации воздушного аналитического промежутка, но и в образовании металлического канала дендрита в окисном слое, покрывающем поверхность металла. После создания токопроводящего канала развивается основной разряд. Каналу, расположенному в плотной среде, сообщается большая энергия. Продукты эрозии поступают в газоразрядное облако.

Окислы на поверхности исследованных металлов вызывают локализацию электрического разряда на поверхности образца. Кривые обыскривания с образцов, окисленных при искусствен-

ной локализации разряда клеєм и путем применения диэлектрических пластинок с малыми отверстиями, подтверждают наличие во всех случаях локализации разряда. Эффект обыскривания при этом завершается быстрее, кривые обыскривания имеют острые максимумы интенсивности, превышающие максимум кривых, полученных в этих же условиях, но без локализации разряда.

1.5. Оптимальные градуировочные характеристики для снижения погрешности результатов спектрального анализа

В практике эмиссионного спектрального анализа (ЭСА) используется одиночная функциональная зависимость между интенсивностью спектральной линии и концентрацией исследуемого элемента. Для проведения анализа применяются комплекты градуировочных образцов сравнения (ГОС) с заданным химическим составом, по которым строятся градуировочные характеристики для определения элементного состава исследуемых проб на основании интенсивности спектральных линий. Градуировочные характеристики строятся с некоторой погрешностью, являющейся составной частью общей погрешности выполнения измерений, так как она строится усредненной, не проходящей через все экспериментальные точки.

Все растущее применение в ЭСА программно-аппаратных комплексов (ПАК) с компьютерной обработкой результатов анализа позволяет использовать градуировочную характеристику, проходящую точно через все экспериментальные точки. Однако необходимо учитывать, что из-за влияния случайных факторов однозначная связь может наблюдаться только между математическим ожиданием интенсивности спектральной линии и известным с некоторой погрешностью содержанием элемента. Поэтому реальные градуировочные характеристики можно представить в виде регрессионных зависимостей между измеренной интенсивностью I (или логарифмом интенсивности) используемой спектральной линии и соответствующим содержанием C

(или логарифмом содержания) контролируемого элемента [6–10]. Следует отметить, что при реализации алгоритма определения оптимальной градуировочной характеристики для обеспечения взаимно однозначного соответствия между интенсивностью аналитической линии и концентрацией элемента необходимо проверять монотонность изменения используемой функции в заданном диапазоне.

На основании классического принципа построения эмпирических функциональных зависимостей необходимо из допустимого множества функций выбрать такую, которая наилучшим образом приближается к совокупности эмпирических данных. Такой способ подразумевает возможность использования достаточно широкого спектра как меры приближения построенной градуировочной характеристики к исходным данным, так и математической модели самой характеристики. Любую непрерывную функцию можно приблизить полиномом и, следовательно, при построении эмпирических градуировочных характеристик использовать полиномиальные градуировочные модели.

В данном случае наиболее эффективно используется метод наименьших квадратов и полиномиальные математические модели.

Таким образом, градуировочную характеристику ПАК можно представить в виде полинома степени m :

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_mx^m, \quad (1.6)$$

где y – логарифм интенсивности линии; x – логарифм содержания элемента; a_l – коэффициент регрессии.

Коэффициенты регрессии a_i удобно определять способом ортогонализации Чебышева. Выражение (1.6) при этом заменяется линейной комбинацией ортогональных многочленов Чебышева в виде [7]

$$y = b_0P_0(x) + b_1P_1(x) + b_2P_2(x) \dots + b_nP_n(x). \quad (1.7)$$

Здесь ортогональные полиномы $P_j(x) = \sum_{k=0}^j a_{kj}x^k$ должны удовлетворять условию $\sum_{i=1}^n \omega_i P_i(x_i) P_j(x_i) = 0$ при $l \neq j$, ω_i – известные веса измерений, $j = 1, 2, \dots, n$.

Для построения любого из многочленов Чебышева, если известен предыдущий, используется рекуррентная формула

$$P_{n+1}(x) = (x + \beta_{j+1})P_j(x) + \gamma_{j+1}P_{j-1}(x), \quad (1.8)$$

где $\beta_{j+1} = \frac{\sum_1^n x_i [P_j(x_i)]^2}{\sum_1^n [P_{j-1}(x_i)]^2}$; $\gamma_{j+1} = -\frac{\sum_1^n x_i P_j(x_i) P_j(x_i)}{\sum_1^n [P_{j-1}(x_i)]^2}$. Здесь n – количество экспериментальных наблюдений величин x_i и y_i .

Построенный полином проверяется на наличие немонотонной зависимости логарифма интенсивности спектральной линии от логарифма концентрации элемента и в дальнейшем рассматривается только монотонно изменяющийся полином.

Дисперсия адекватности регрессионного уравнения (1.7) оценивается по формуле

$$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \tilde{y}_i)^2}{n - m - 1}, \quad (1.9)$$

где y_i – среднее арифметическое значение логарифма интенсивности спектральной линии i -го образца; \tilde{y}_i – логарифм интенсивности спектральной линии, рассчитанный по регрессивному уравнению (1.7) и соответствующий известному значению логарифма x_i в использованном ГОС.

Средняя дисперсия измерения логарифма интенсивности спектральной линии для всех n образцов комплекта, применяемых для построения градуировочного графика для контролируемого элемента, определяется по формуле

$$S_e^2 = \frac{\sum_{j=1}^n \omega_j \sum_{i=1}^n (y_{ij} - y_i)^2}{(k-1)kn}, \quad (1.10)$$

где y_{ij} – интенсивность аналитической спектральной линии при i -м параллельном измерении j -го образца; k – число параллельных измерений одного образца.

Адекватность построенного градуировочного графика данным спектрального анализа градуировочного образца сравнения проверяется по критерию $F = S_r^2 / S_e^2$ [8]. Оптимальная степень полинома определяется по минимуму объединенной дисперсии [6]:

$$S^2 = \frac{S_r^2(n - m - 1) + S_e^2(k - 1)n}{kn - m - 1}. \quad (1.11)$$

Выбор оптимальной степени полинома осуществляется для каждого определяемого элемента и каждого вида исследуемых объектов в отдельности.

Для подтверждения эффективности использования предложенного метода на рис. 1.9 приведена градуировочная характеристика для контроля содержания мышьяка.

По результатам экспериментов построены регрессивные уравнения для ряда токсических элементов, содержащихся в пищевых продуктах (табл. 1.2).

Регрессивное уравнение для построения градуировочного графика рассчитывается на основании выражения (1.6) с использованием рекуррентных формул (1.8) по результатам пяти параллельных измерений концентрации мышьяка в каждом образце из комплекта ГОС. Регрессивное уравнение получено в виде

$$y = 2,6548 + 0,6168x + 0,1157x^2. \quad (1.12)$$

Указанный метод может быть также использован для построения градуировочных характеристик при определении

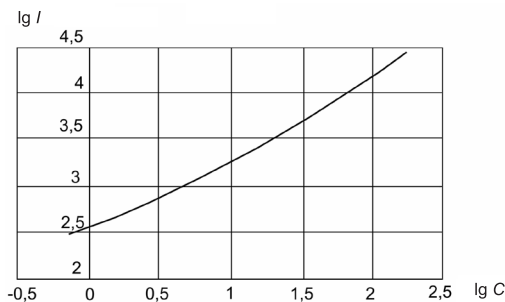


Рис. 1.9. Градуировочная характеристика для определения концентрации мышьяка в биологических объектах

Таблица 1.2. Данные анализа регрессивных градуировочных уравнений

Контролируемый элемент	Уравнение регрессии	Диапазон концентраций в образце сравнения, мг/кг	Дисперсия		Критерий Фишера $F = 10^2 \cdot S_y^2 / S^2$ ($F_{табл} = 3,866$)
			воспроизводимости S_y^2	адекватности $S_{эг}^2 \cdot 10^3$	
Cd	$\hat{y} = 2,909 + 0,548x + 0,125x^2$	0,494–102,0	0,388	0,691	0,178
Pb	$\hat{y} = 2,316 + 0,441x + 0,124x^2$	2,16–494,0	0,451	0,884	0,196
Zn	$\hat{y} = 1,385 + 1,182x + 0,092x^2$	9,90–4860,0	0,490	0,879	0,179
Cu	$\hat{y} = 2,270 + 0,433x + 0,065x^2$	9,98–4840,0	0,467	4,134	0,885
Fe	$\hat{y} = 2,127 + 0,352x + 0,070x^2$	10,70–4930,0	0,389	1,534	0,394
As	$\hat{y} = 2,6548 + 0,6168x + 0,1157x^2$	1,12–100,5	0,155	0,228	0,148
Hg	$\hat{y} = 2,7935 + 0,4843x + 0,0242x^2$	1,06–106,0	0,215	0,1352	0,630

элементного состава металлов и сплавов. Применение его обеспечивает построение оптимальных градуировочных характеристик для программно-аппаратных комплексов, используемых для атомно-эмиссионного спектрального анализа как различных биологических объектов на содержание в них токсичных элементов, так и элементного состава металлов и сплавов. При этом происходит снижение погрешности построения градуировочных характеристик, и, следовательно, уменьшение погрешности результатов всего анализа.

Теоретическая проработка влияния теплового режима источника света и закономерностей перевода вещества в плазму разряда показала перспективность использования результатов исследований в производственных и научных лабораториях для повышения чувствительности, точности и экспрессности анализа при спектральном анализе проб ограниченной массы. Использование оптимальных градуировочных характеристик с привлечением вычислительной техники также дает положительные результаты.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Под приборами для атомного спектрального анализа принято понимать совокупность оборудования, которое служит для атомизации пробы и возбуждения электромагнитного излучения, разложения его в спектр и регистрацию интенсивности спектральных линий фотографическим или фотоэлектрическим методами. К ним относятся в основном электрические, лазерные и лазерно-электроразрядные источники света (генераторы), спектральные (стилометры, спектрографы) и фотометрические приборы для определения интенсивности спектральных линий (микрофотометры).

В настоящее время существует большое количество разнообразного оборудования, в том числе и устаревшего, но пригодного для эксплуатации, особенно если провести незначительную его модернизацию. В связи с этим рассмотрим некоторые приборы, наиболее широко используемые в спектрально-аналитической практике, в частности при контроле проб ограниченной массы, толщин покрытий, включений в металлах и сплавах и др.

2.1. Источники атомизации и возбуждения спектров ИВС-23, ИВС-28, ИВС-29, УГЭ-4

Предназначены для атомизации и возбуждения спектров при количественном и качественном спектральном анализе различных материалов. Они применяются со спектральными приборами как с фотографическим, так и с фотоэлектрическим способом

регистрации спектра и работают с различными типами камер разряда. Назначение генератора заключается в преобразовании электрической энергии питающей сети в электрические импульсы заданной формы амплитуды и частоты, возбуждающие в аналитическом промежутке низкотемпературную плазму, излучающую характеристический атомный спектр анализируемого вещества. В качестве примера рассмотрим основные виды электрических разрядов и лазерного излучения, используемые в эмиссионном спектральном анализе, а также образцы генераторов, получивших широкое применение в научных и производственных лабораториях.

Виды электрических разрядов и лазерного излучения. *Дуга переменного тока.* Характеризуется относительно небольшими плотностями тока. Выделяемая на электродах энергия сравнительно мала. Приток тепла компенсируется оттоком за счет теплопроводности. При включении дуги ток быстро возрастает от нуля до максимума, что вызывает взрывообразное поступление вещества в плазму в первые моменты горения дуги. В последующие моменты испарение стабилизируется. Имеет место фракционное испарение. Вещество поступает в аналитический промежуток не только в виде паров, но и в виде частиц, образование которых иногда увеличивается с возрастанием времени «горения» дуги.

Дуга постоянного тока. Отличается от других источников света тем, что зажженный разряд поддерживается за счет термоэлектронной эмиссии с раскаленной поверхности катода. Иницирующие высоковольтные импульсы при этом не используются для поддержания разряда.

Выпрямленная (униполярная) дуга. Характеризуется тем, что в ней протекает ток, переменный по величине и постоянный по направлению. Этот источник является как бы переходной формой от дуги переменного тока к дуге постоянного тока. Поступление вещества (пробы) зависит от ее полярности, и механизм выхода вещества для катодного и анодного режимов различны. Если проба – катод, то поступление вещества в плазму разряда носит бурный, струйчатый характер. Взрывообразный выход ве-

щества с катода способствует уменьшению роли различных поверхностей эффектов, вызывающих селективные поступления элементов. Поступление вещества с анода происходит более плавно. Образуется капля из расплавленных окислов, из которых и происходит преимущественное поступление вещества. Вещество с катода поступает за счет бомбардировки его ионами, ускоренными прикатодной разностью потенциалов. Аналогичным образом электроны, бомбардируя анод, отдают ему свою энергию.

Конденсированный искровой разряд. Характеризуется тем, что после пробивной стадии возникают высокочастотные колебания, во время которых происходит разрушение электродов. В искре различают два образования: канал, представляющий собой токопроводящую часть разряда, и факелы из выбросов паров электродов. Возбуждение вещества электродов в факеле происходит при пролете факела через зону разряда (канал). Применяются низковольтные и высоковольтные искровые разряды.

Индуктивно связанная плазма. Применение такого вида плазмы в источниках света для эмиссионного спектрального анализа существенно расширяет его спектроаналитические возможности. Жидкая проба в распылителе переводится в аэрозоль и в потоке аргона вбрызгивается в плазму. Энергия из высокочастотного генератора, подводимая в индукционную катушку, охлаждаемую водой, создает плазменное облако. Преимуществами данного источника света являются:

одновременное определение нескольких элементов в растворе с высокой чистотой аналитических проб;

понижение предела обнаружения контролируемых элементов; высокая воспроизводимость и низкий спектральный фон;

высокая температура, уменьшающая химическую интерференцию матрицы, что дает возможность определить огнеупорные и редкоземельные элементы, неметаллы и др.;

возможность калибровки синтетическими и химическими анализируемыми стандартами.

Основным недостатком является необходимость перевода твердых образцов в жидкое состояние.

Тлеющий разряд. Является особенно подходящим для контроля латуни и бронзы, так как в нем сочетается высокая точность определения основных составляющих с возможностью одновременного определения элемента с низким содержанием. Он может быть также применен для анализа других металлических проб, таких, как стали, чугуны или алюминиевые сплавы.

Преимуществом тлеющего разряда является хорошая воспроизводимость результатов анализа, сравнимая с рентгеновским флуоресцентным анализом.

Лазерно-электрический разряд. Лазерное излучение, сфокусированное линзой, направляется на анализируемый образец. Возникает лазерная плазма, которая «подогревается» электрическим разрядом, подведенным посредством двух противоположно расположенных электродов по обе стороны лазерного факела. В качестве электрического разряда применяются дуговые, искровые и импульсные разряды. Предпочтительнее использовать высоковольтные импульсные разряды.

Лазерная плазма с лазерным возбуждением. Используется чисто лазерное излучение. Создается лазерная плазма с одновременным возбуждением продуктов эрозии. Энергия вполне достаточная для создания эмиссионного спектра. В этом случае получается стерильная плазма при одновременном поступлении в плазму легко- и труднолетучих элементов и не загрязненная материалом электродов. Можно также проводить анализ прозрачных объектов. Кроме того, сам источник проще в эксплуатации и дешевле по сравнению с лазерно-электроразрядным.

Электрический разряд с лазерной стабилизацией разрядного канала. Применяется лазерное излучение, воздействующее локально на образец совместно с электрическим разрядом. Электроразрядный канал не выходит за пределы площади, облучаемой сфокусированным лазерным излучением. Это обеспечивает хорошую воспроизводимость и чувствительность анализа.

Разнообразие электрических и лазерных источников возбуждения спектра определяют и характер поступления вещества в плазму. Кроме того, поступление вещества существенно

зависит от физико-химических свойств анализируемых проб и целого ряда других факторов [11–13].

Высоковольтный искровой генератор ИВС-23. Источник возбуждения спектров ИВС-23 состоит из генератора и штатива (рис. 2.1). Основные технические данные: режим работы – высоковольтная искра; напряжение питания генератора – однофазная сеть переменного тока $220 \text{ В} \pm 5\%$, $50 \text{ Гц} \pm 1\%$; потребляемая мощность не более 2 кВт·А.

Генератор обеспечивает регулярный высоковольтный пробой аналитического промежутка величиной не менее 3 мм на медных электродах до трех импульсов за полупериод напряжения сети при емкости конденсатора разрядного контура 0,005 мкФ по «простой» и «сложной» схемам. Эффективное напряжение на электродах до 13 кВ. Фиксированные значения емкостей конденсаторов разрядного контура 0,005; 0,01; 0,02 мкФ, разрядных сопротивлений 0 и 1 Ом и разрядных индуктивностей 0; 10; 50; 150 мкГн.

Штатив обеспечивает крепление анализирующей пробы с габаритными размерами $40 \times 55 \times 150 \text{ мм}$ и противоэлектрода диаметром от 6 до 10 мм. Погрешность отсчета аналитического



Рис. 2.1. Общий вид генератора и штатива ИВС-23

промежутка по шкале маховичка 0,01 мм, по измерительной шкале экрана штатива 0,5 мм.

Имеющееся сопло обеспечивает продувку аналитического промежутка газом заданного состава. Работа генератора может происходить по сложной и простой схемам.

Сложная схема имеет вспомогательный разрядник, величину которого можно изменять. Высоковольтное напряжение на конденсаторах прикладывается к вспомогательному разряднику. Сложная схема обеспечивает точную дозировку количества энергии, реализуемой в аналитическом промежутке. Регулируя реостатом ток в первичной обмотке трансформатора, можно изменять скорость заряда конденсатором, а следовательно, варьировать число разрядов (1–3) в каждый полупериод питающего напряжения.

Простая схема – это схема с отключенным вспомогательным разрядником. Аналитический промежуток через катушку индуктивности подключается непосредственно к конденсаторам, и разряд конденсаторов начинается в тот момент, когда их напряжение станет равным пробивному напряжению аналитического промежутка. В процессе работы пробивное напряжение может меняться от анализа к анализу вследствие нагревания электродов, неточной обработки поверхности электродов. Это не позволяет получить постоянство дозировки энергии, реализуемой в аналитическом промежутке. Преимущество простой схемы заключается в возможности получения несколько большей мощности искры из-за отсутствия потерь во вспомогательном разряднике, что существенно для измерений на стилометре.

Источник возбуждения спектров ИВС-28. Источник возбуждения спектров ИВС-28 состоит из генератора и камеры разряда (штатива). Общий вид источника представлен на рис. 2.2. Генератор обеспечивает режим дуги переменного тока и режим низковольтной искры. Напряжение питания источника – однофазная сеть переменного тока 220 В + 5%, 50 Гц. Максимальная потребляемая мощность с внутренним реостатом 3 кВ·А, с дополнительным реостатом не более 5 кВ·А. Поджиг источника обеспечивает регулярный высоковольтный пробой аналитиче-

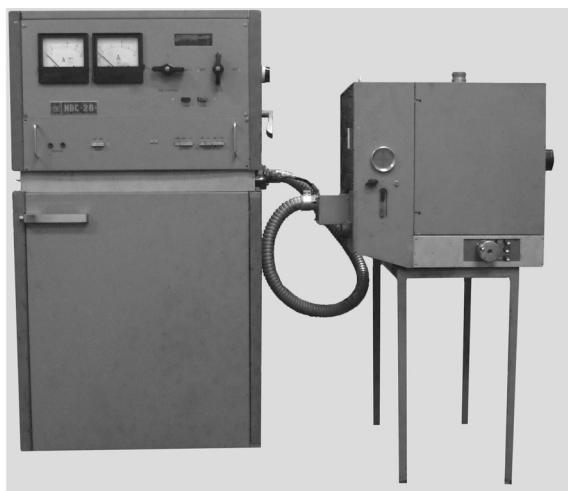


Рис. 2.2. Источник возбуждения спектров ИВС-28 с камерой разряда

ского промежутка не менее 3 мм на медных полированных электродах диаметром 6 мм, заточенных на полусферу. Максимальный ток дуги с внутренним реостатом 10 А, с внешним реостатом 20 А. Частота разряда в режиме дуги переменного тока 100,0; 33,3; 20,0 Гц, в режиме униполярной дуги 50 и 25 Гц. Фиксированное значение фазы поджига в режиме дуги переменного тока 60 и 90°. В режиме низковольтной искры осуществляется амплитудное управление моментами поджига основных разрядов. Емкость конденсаторов разрядного контура 40 мкФ. Напряжение на конденсаторах 260 В. Частота разрядов 100,0; 50,0; 33,3; 25,0 и 20,0 в 1 с. Источник рассчитан на круглосуточную работу в следующем режиме: эксплуатация 3 мин, перерыв 3 мин.

Камера разряда источника обеспечивает крепление анализируемой пробы габаритными размерами 40 × 60 × 150 мм и использование подставных цилиндрических противоэлектродов диаметром 4–10 мм и длиной 25–150 мм. Воспроизводимость установки аналитического промежутка ±2%. Держатель с анализируемым образцом может перемещаться в пределах 40 мм в вертикальном, горизонтальном и перпендикулярно оптической оси направлениям. Держатель противоэлектрода перемещается

перпендикулярно оси электрода и оптической оси в пределах ± 3 мм и надежно фокусируется. Держатель конденсора может перемещаться перпендикулярно оптической оси в горизонтальном и вертикальном направлениях в пределах ± 2 мм. Увеличение оптической системы 3,5.

Источник возбуждения спектров ИВС-29. Общий вид источника представлен на рис. 2.3.

Напряжение питания источника – трехфазная сеть переменного тока 380 В $\pm 5\%$, 50 Гц $\pm 1\%$ или однофазная сеть переменного тока 220 В $\pm 5\%$, 50 Гц $\pm 1\%$. Максимальная потребляемая мощность при питании от трехфазной сети 8,5 кВ·А, от однофазной сети 6 кВ·А при работе источника с дополнительным реостатом. Дуга переменного тока – от однофазной сети с частотой разрядов при биполярной дуге 100,0; 33,3; 20,0 Гц, при униполярной дуге 50 и 25 разрядов в 1 с, при фиксированных значениях фазы поджига 60 и 90°. Максимальное значение тока дуги со встроенным реостатом 10 А, с дополнительным реостатом 25 А.



Рис. 2.3. Источник возбуждения спектров ИВС-29

Дуга постоянного тока имеет электронное управление момента поджига с максимальным значением тока дуги 25 А при питании от трехфазной сети и с дополнительным реостатом.

Низковольтная конденсированная искра переменного тока с фиксированной емкостью конденсаторов разрядного контура имеет амплитуду напряжения на конденсаторах емкостью 60 мкФ 260 В и частоту 100,0; 50,0; 33,3; 25,0 и 20,0 Гц.

Поджиг основного разряда в аналитическом промежутке осуществляется принудительно высоковольтной высокочастотной искрой малой энергии, генерируемой схемой поджига. Частота искровых разрядов задается схемой пересчета, на которую подаются импульсы с компаратора уровня.

Дуга переменного и пульсирующего токов применяется для точного спектрального определения химического состава разнообразных металлических сплавов на железной, никелевой, алюминиевой, магниевой, цинковой и других основах порошкообразных веществ, чистых материалов и различных химических реактивов. Источник ИВС-29 с камерой разряда при работе в режиме дуги переменного и пульсирующего токов обеспечивает высокую воспроизводимость повторной установки фазы поджига дуги, независимость установки фаз поджига от частоты и полярности разряда дуги, а также колебаний напряжения питающей сети в регламентированных пределах 220 ± 11 В. Дуга переменного тока как на обычной частоте 100 импульсов в 1 с, так и на пониженной частоте 33,3 импульсов в 1 с, повышает точность анализа металлических, особенно легкоплавких, сплавов.

Дуга постоянного тока источника ИВС-29 предназначена в основном для спектральных определений микропримесей в различных металлических сплавах, чистых веществах, полупроводниках, в порошкообразных пробах (минералы, почва, химические реактивы, руды, золы и т. п.), а также для анализа микроколичеств вещества в виде королька, порошка или сухого остатка раствора, закрепленного на торце медного или угольного электрода.

Универсальный генератор с электронным управлением (УГЭ-4). Генератор УГЭ-4 является стационарным прибором

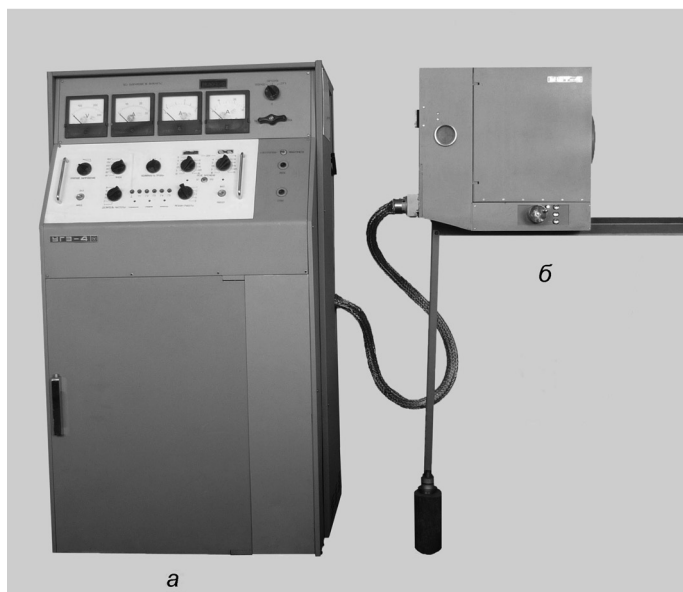


Рис. 2.4. Универсальный генератор УГЭ-4 (а),
универсальный штатив УШТ-4 (б)

в составе спектральных установок. В комплект генератора УГЭ-4 входит универсальный штатив УШТ-4. Общий вид генератора и штатива показан на рис. 2.4.

Напряжение питания генератора – трехфазная сеть 380 ± 19 В, 50 Гц и однофазная сеть 220 ± 11 В, 50 Гц. Максимальная потребляемая мощность при питании от трехфазной сети $8,5 \text{ кВ} \cdot \text{А}$, от однофазной $5 \text{ кВ} \cdot \text{А}$.

Электрические режимы возбуждения спектра. Дуга переменного и пульсирующего токов с фазовым управлением моментом поджига с частотой 100 или 33,3 разряда в 1 с питается от сети 220 В, 50 Гц при фиксированных значениях фазы 45, 60, 120 и 130°. Максимальное среднее значение тока дуги 13,5 А. Дуга постоянного тока с электронным управлением моментом поджига до 25 А. Напряжение источника питания дуги 300 В.

Низковольтная искра с электронным амплитудным управлением рабочим напряжением в пределах 250–280 В питается пе-

ременным током от сети 220 В, 50 Гц с частотой разряда от 1 до 3 в полупериод тока питающей сети.

Высоковольтная искра с электронным амплитудным управлением рабочего напряжения в пределах 7500–14 000 В питается переменным током 50 Гц с частотой разряда от 1 до 4 в полупериод тока питающей сети.

Низковольтная искра постоянного тока с отдельным во времени зарядом и разрядом конденсатора рабочего контура имеет частоту 50 или 25 разрядов в 1 с.

Импульсный разряд большой мощности питается постоянным током с электронным управлением рабочего напряжения в пределах 150–300 В, емкость конденсатора рабочего контура от 800 до 2348 мкВ. Режим работы – одиночные импульсы.

Универсальный штатив УШТ-4 предназначен для проведения точных спектрохимических анализов промышленных материалов и различных веществ. Может использоваться со всеми спектральными приборами типа ДФС-36, МДС-4, ИСП-30 и др., имеющими расстояние от оптической оси до опорной плоскости рельса 225 ± 2 мм. Габаритные размеры анализируемой пробы не более $40 \times 55 \times 150$ мм, масса пробы не более 3 кг.

Для всех электрических режимов возбуждения спектра в генераторе УГЭ-4 применен принцип принудительного поджига разряда в аналитическом промежутке. Электрическая схема генератора УГЭ-4 со штативом УШТ-4 построена по блочному принципу.

2.2. Источники света специального назначения

В рассмотренных выше источниках света для атомного эмиссионного спектрального анализа энергия необходима для атомизации и возбуждения спектра посредством использования дуговых, искровых и импульсных электрических разрядов. Они, как правило, довольно мощные и в таком виде не всегда приемлемы для контроля проб ограниченной массы. Однако, произведя незначительные усовершенствования приборов в плане создания дополнительных электрических режимов, они могут успешно

применяться для контроля проб ограниченной массы. Предпочтение следует отдать искровым источникам света, особенно тем, в которых предусмотрена возможность регулировать мощность, частоту и форму электрических разрядов. К числу таких источников относятся источники света, описанные в книге Н. В. Королева, В. В. Рюхина, С. А. Горбунова, для микроспектрального анализа [14].

Высокочастотный искровой и импульсный источники света. Высокочастотный генератор позволяет получать высокочастотную конденсированную искру. В этом случае эрозия вещества минимальна. Его выгодно применять для исследования тонких слоев (1–2 мкм), послойного микроанализа, вкраплений и т. д. Локальность до 100 мкм, чувствительность до 0,1%.

Импульсный источник света отличается большой концентрацией энергии и большей по сравнению с искрой длительностью одиночного разряда. Мощный импульсный электрический разряд позволяет получить спектр за одну вспышку. В короткий промежуток времени происходит выделение значительного количества энергии. Возникающий факел носит гидродинамический характер. В зоне контакта разряда с поверхностью отрицательного электрода выделяется значительное количество энергии, которая приводит к очень быстрому плавлению и испарению вещества.

Лазерно-электроразрядный источник света для спектрального микроанализа. Данный источник света представляет собой комбинацию лазерного источника для локального поражения пробы и электроразрядного для «подогрева» лазерной плазмы [15]. Может использоваться в отдельности как лазерный источник света и как электроразрядный. На рис. 2.5 представлена его блок-схема.

Источником излучения служит технологическая установка на базе импульсного лазера К-3М. В промежутке между и мишенью 2 под углом 70° к оптической оси резонатора 3 размещается угольный электрод 4, заточенный на конус с углом заточки 30° . Напряжение от конденсатора 6 подводится к аналитическому промежутку через разрядный промежуток тригatronа I–III. За-

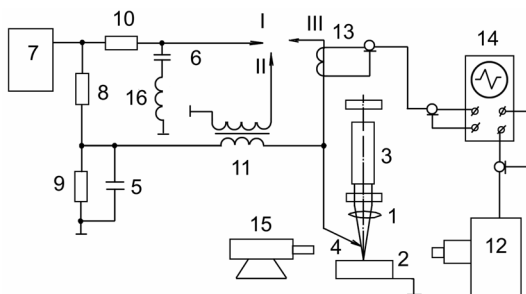


Рис. 2.5. Блок-схема установки: 1 – фокусирующий объектив; 2 – мишень; 3 – оптическая ось резонатора; 4 – угольный электрод; 5, 6 – конденсаторы; 7 – источник питания; 8, 9 – делители напряжения; 10 – резистор; 11 – первичная обмотка импульсного трансформатора; 12 – фотоэлектрический стилометр; 13 – трансформатор связи; 14 – осциллограф; 15 – скоростной фоторегистратор; 16 – катушка индуктивности; I–III – электроды

рядка конденсаторов 5 и 6 осуществляется от источника питания 7 (1 кВ) через делитель напряжения 8, 9 и резистор 10 соответственно. В результате эрозии покрытия под действием сфокусированного излучения ОКГ аналитический промежуток становится проводящим. Конденсатор 5, разряжаясь на первичную обмотку импульсного трансформатора 11, создает на вторичной катушке высоковольтный импульс, открывающий промежуток I–III. Таким образом, разряд емкости 6 накладывается на продукты световой эрозии в зоне аналитического промежутка. При необходимости можно использовать два угольных электрода, тогда электрический разряд не разрушает анализируемый образец. И так как в этом случае разрушение пробы осуществляется только сфокусированным лазерным лучом, достигается высокая локализация поражения пробы.

Для проведения конкретного вида анализа выбирается определенный аналитический режим. Так, например, для определения толщины покрытий из никеля, цинка, золота и серебра рекомендуется следующий режим: индуктивность 485 мкГн, разрядная емкость 1 мкФ, энергия излучения 0,3–1,0 Дж. Были определены минимальные значения толщины покрытий для никеля и цинка 1,0 мкм, золота и серебра 1,05 мкм. Это соответствует

минимальному количеству вещества, определяемому данным методом: Ni $2,4 \cdot 10^{-8}$ г, Zn $1,92 \cdot 10^{-8}$, Au $5,2 \cdot 10^{-8}$ и Ag $2,84 \cdot 10^{-8}$ г.

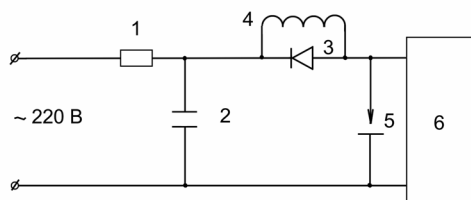
Усовершенствованный генератор ГЭУ-1. Усовершенствованный генератор кроме присущих генератору ГЭУ-1 режимов (высоковольтная и низковольтная искра) позволяет получать низковольтные дуговые режимы и режим маломощной высокочастотной искры. Эти режимы позволяют определить так называемые трудновозбудимые элементы: углерод, сера, фосфор и др.

Усовершенствованный генератор работает весьма стабильно в дуговых режимах с медными электродами и при малых силах тока с аналитическими промежутками до 12 мм. Генератор прост в управлении. Смена режимов производится простым поворотом или сдвигом ручек переключателей.

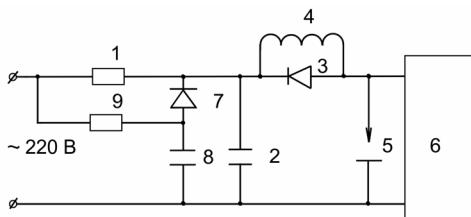
Комбинированный источник возбуждения спектра для эмиссионного спектрального анализа. Контроль химического состава чугуна по ходу плавки осуществляется главным образом методом атомно-эмиссионного спектрального анализа. Однако полный анализ, включающий определение содержания углерода и фосфора, требует привлечения спектральных установок, работающих в области вакуумного ультрафиолета, что существенно повышает его стоимость, требует высокой квалификации обслуживающего персонала. Кроме того, анализ в контролируемой атмосфере возможен лишь при использовании проб чугуна с полностью или частично отбеленной структурой, что затрудняет анализ особенно литейных чугунов [11].

Для решения задачи одновременного возбуждения спектральных линий углерода и фосфора наряду с линиями других элементов, входящих в состав чугуна и подлежащих контролю, предлагаются комбинации двух типов низковольтных искровых разрядов – «мягкого» и «жесткого», которые инициируются в аналитическом промежутке в разные полупериоды сетевого напряжения.

Исследование аналитических возможностей этого источника света (рис. 2.6) показало, что концентрационная чувствительность определения углерода по линии С III 229,69 нм в серых и отбеленных пробах чугуна имеет место лишь при включении



a



б

Рис. 2.6. Схема комбинированного источника света с чередованием «жесткого» и «мягкого» разрядов одинаковой (*a*) и разной (*б*) мощности: 1, 9 – зарядные резисторы; 2, 8 – конденсаторы; 3, 7 – диоды; 4 – индуктивность; 5 – аналитический промежуток; 6 – блок высоковольтного поджига

образца катодом, когда «мягкий» разряд происходит в положительный полупериод сетевого напряжения, а «жесткий» – в отрицательный. Для создания в рассматриваемом источнике света оптимальных условий возбуждения спектральных линий углерода и фосфора и получения при этом для каждого из этих элементов наибольшей концентрационной чувствительности требуются различные емкости конденсатора.

В аналитическом промежутке происходит чередование «мягкого» разряда повышенной мощности и «жесткого» разряда меньшей мощности.

Комбинированный источник света с повышенной мощностью «мягкого» разряда используется для разработки методик экспрессного анализа проб отбеленного и серого чугуна на фотоэлектрической установке МФС-6. Комбинированный источник возбуждения спектра для атомно-эмиссионного спектрального анализа, представляющий собой чередование двух низко-

вольтных искровых разрядов, один из которых – «мягкий» повышенной мощности, – происходит в положительный полупериод сетевого напряжения, а другой «жесткий» меньшей мощности – в отрицательный полупериод сетевого напряжения. Источник света, работающий в воздушной атмосфере, позволяет проводить анализ белых и серых чугунов на углерод, фосфор и другие элементы одновременно.

Электролитный источник света для эмиссионного спектрального анализа. При погружении непроводящих материалов (окислы металлов, ферриты, керамика, солевые образования в организме человека – конкременты и др.) в обычные электролиты (Na Cl , Na OH , K_2CO_3 и др.) и пропускании электрического тока посредством двух электродов (одного, установленного на поверхности образца, другого, погруженного в электролит) под электродом возникает электролитная плазма, вызывающая эрозию образца. В этом случае сама плазма содержит элементы контролируемого материала и может использоваться для получения спектра. Кроме того, в электролите образуются мелкодисперсные частицы контролируемого материала, которые после выделения из электролита также могут быть подвержены спектральному анализу.

Схема рассматриваемого источника представлена на рис. 2.7. В ванночку с электролитом 1 помещается исследуемый образец 2, на который устанавливается электрод 3. Индикатор 4 по изменению положения направляющей втулки 5 позволяет измерять глубину проникновения электрода в образец с точностью до 0,01 мм. Это позволяет осуществлять послойный анализ элементного состава при временном контроле глубины и развертки спектра. Электрод, вставленный в направляющую трубку 6, по мере разрушения образца опускается под действием силы тяжести. Вторым электродом служит металлическое покрытие на верхней поверхности диэлектрической трубки 7. Реле 8 предназначено для отключения источника тока через заданный промежуток времени. Спектроаналитические свойства и дисперсионность порошка в электролите существенно зависят от характера электрического разряда и свойств электролита.

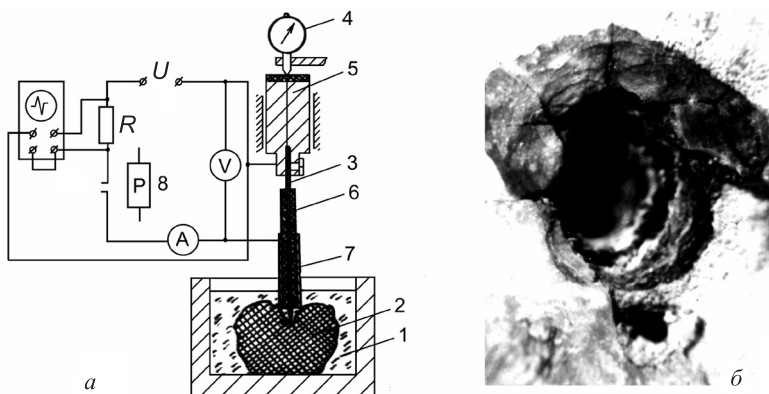


Рис. 2.7. Принципиальная схема источника света для возбуждения спектра и получения мелкодисперсного порошка контролируемого материала под действием электролитной плазмы (а) и фотография конкремента, разрушенного электролитной плазмой (б)

Следует отметить, что размеры частиц при воздействии электролитной плазмы достигают высокой дисперсности, а получаемые пробы имеют хорошую однородность. Данный источник света весьма перспективен в медицине, особенно в урологии, так как он может при определенных условиях применяться и для разрушения конкрементов (рис. 2.7, б).

Источник света с разрядом в полой катод. Дуговые и искровые разряды относятся к наиболее распространенным видам газового разряда, используемого для эмиссионного спектрального анализа. Наряду с ними для решения ряда сложных задач непрерывно ведутся поиски новых более совершенных источников света, имеющих большие аналитические возможности (рис. 2.8).

Так, например, для анализа микрообъектов на содержание трудновозбудимых элементов и некоторых других аналитических задач иногда применяется разряд в полой катод, который представляет собой одну из форм тлеющего разряда. Его получают в специальной разрядной трубке, в которую заключены электроды – катод и анод. Катод выполнен в виде полого цилиндра. Анодом чаще всего служит кольцо из листового никеля. Трубка

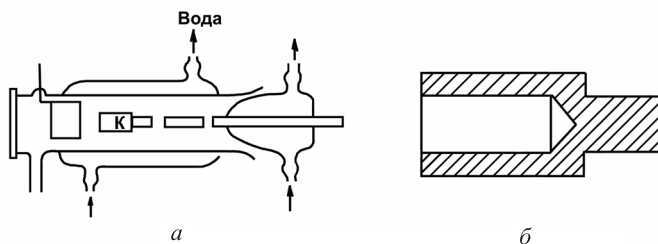


Рис. 2.8. Разрядная трубка с полым катодом: *а* – разборная стеклянная трубка; *б* – полый катод

разбирается для нанесения пробы в полость катода. Электроды через балластное сопротивление подключаются к источнику постоянного тока мощностью 100–200 Вт. Корпус трубки изготавливается из жаропрочного стекла, кварца или металла с прозрачным кварцевым окном. Разряд происходит при пониженном давлении $((6-26) \cdot 10^2 \text{ Па}$, или 5–20 мм рт. ст.) в атмосфере инертного газа – аргона или неона. Для удаления воздуха и наполнения нужным газом трубка соединена с вакуумной установкой. Напряжение пробоя порядка 2000 В, а напряжение на электродах 200–500 В при токе до 1,5 А. В процессе разряда пары материала пробы, внесенной в полость катода, попадают в плазму, где и происходит их возбуждение и свечение.

Индуктивно-связанная плазма и ее применение в эмиссионном спектральном анализе. В последние годы в практике спектрального анализа большое распространение получили источники возбуждения спектров (ИВС), основанные на применении безэлектродного высокочастотного плазмотрона – так называемой индуктивно связанной плазмы (ИСП) [16]. Технические особенности построения таких источников дают уникальные возможности их применения в ЭСА водных растворов. В связи с этим особое значение приобретает использование источников на основе ИСП для анализа биологических и медицинских объектов, а также для экологических исследований.

По сравнению с традиционными электроразрядными источниками на основе ИСП обладают рядом принципиальных технических особенностей, связанных со спецификой подачи анализи-

руемой пробы в аналитическую область. В источниках ИСП чаще всего используются разряды тороидальной формы, обдуваемые потоком плазмообразующего газа, направленного вдоль оси симметрии разряда.

Высокочастотный разряд создается в потоке газа-носителя азота, аргона, неона и других инертных газов в специальных трубках под действием высокочастотного электромагнитного поля 0,3–80 МГц с мощностью разряда 0,5–1,0 кВт. Заряженные частицы газа, электроны, ионы, сталкиваясь с атомами пробы, ионизируют и возбуждают их. Благодаря этому отпадает необходимость использования обычных металлических и графитовых электродов. Проба вводится в разряд в виде капель аэрозоли анализируемого раствора или мелкодисперсного порошка.

На рис. 2.9, *а* показана типичная схема горелки высокочастотного плазменного факела. Горелка ИСП состоит из хорошо

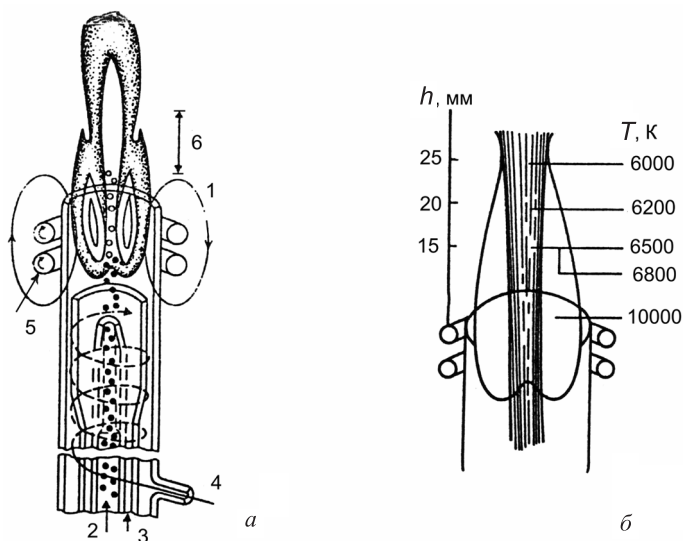


Рис. 2.9. Схема источника с высокочастотной индуктивно связанной аргоновой плазмой (*а*) и температурный профиль ИСП в зависимости от зоны пламени (*б*): 1 – индукционная катушка; 2 – внутренний поток; 3 – промежуточный аксиальный поток; 4 – внешний поток; 5 – охлаждающая вода; 6 – аналитическая зона факела

сцентрированных трубок из кварца. Индукционная катушка 1 соединена с высокочастотным генератором (частота 0,3–80 МГц) с входной мощностью 0,5–1 кВт. Плазмообразующий газ-аргон поступает с разной скоростью в трубки. Внутренний поток 2 несет аэрозоль определяемого вещества со скоростью 1 л/мин, промежуточный аксиальный поток 3 – со скоростью около 1 л/мин и внешний поток 4 – со скоростью 20 л/мин. Внешний поток поступает в трубку тангенциально и образует вихри при движении вверх.

Первоначально под действием высокочастотной искры происходит ионизация плазмообразующего газа. После этого автоматически включается высокочастотный генератор и создается разряд за счет взаимодействия магнитного поля с текущим газом, электропроводность которого обеспечивается за счет высокой степени ионизации. Плазменный факел выдувается наружу горелки.

Плазма поддерживается за счет индукционного разогрева газа. Поток газа, несущий аэрозоль, поступает к плоскому основанию плазмы, проходит через тороидальное высокотемпературное пламя и образует более холодный «факел пламени» над яркой плазмой. Для аналитических целей используется «факел», который поддерживается на заданной высоте над горелкой с помощью промежуточного аксиального потока. Обычно эта зона расположена в 12–20 мм над катушкой индуктора (рис. 2.9, а).

Применение такого источника света целесообразно также при контроле редкоземельных металлов, вольфрама, циркония и др. Температура в газоразрядной плазме достигает 7000–9000 К. В ней хорошо возбуждаются практически все элементы. Предел обнаружения элементов значительно ниже, чем в других источниках света. Состав пробы практически не влияет на температуру плазмы, а следовательно, спектральные линии зависят только от концентрации исследуемых элементов. В практике спектрального анализа используются также сверхвысокочастотные плазмотроны.

Для улучшения воспроизводимости результатов измерений рекомендуется использовать метод внутреннего стандарта. При

использовании быстродействующих компьютеров осуществляется принципиально новый подход к эмиссионному спектральному анализу с целью повышения экспрессности и точности анализа.

2.3. Оптические приборы для эмиссионного спектрального анализа

Под спектральными следует понимать приборы, предназначенные для разложения в спектр излучения, идущего от источника света, и его расшифровки. Из многообразия спектральных приборов кратко рассмотрим наиболее широко используемые в практике эмиссионного спектрального анализа.

Стилоскопы СЛ-10, СЛ-11 предназначены для визуального полуколичественного спектрального анализа. Весьма распространены в производственной практике, несмотря на то что некоторые из них уже не выпускаются промышленностью. Они применяются при входном контроле поступления металлов и сплавов промышленными предприятиями, при сортировке металлов на складах, вообще везде, где требуются массовые анализы. Кроме того, они удобны при качественной проверке готовых изделий по элементному составу.

Стилоскоп СЛ-10. Общий вид прибора представлен на рис. 2.10, *а*. На одной подставке расположены штатив *1* для помещения электродов (постоянного и анализируемого) и спектральный прибор *2*. Спектр рассматривается в окуляр *3*. Диафрагма *4* защищает глаза наблюдателя от прямого попадания света. Барабан *5* служит для перемещения спектральных линий в поле зрения окуляра.

Оптическая схема прибора представлена на рис. 2.10, *б*. Прибор построен по автоколлимационной схеме. Свет от источника (разряд между электродами), пройдя через осветительную линзу *1*, направляется на входную щель *2* постоянной ширины. Призма *3* является поворотной. Она направляет пучок света на объектив *4*, который служит одновременно объективом коллиматора и объективом камеры. Прибор имеет две призмы *5* и *6* (призма *5*

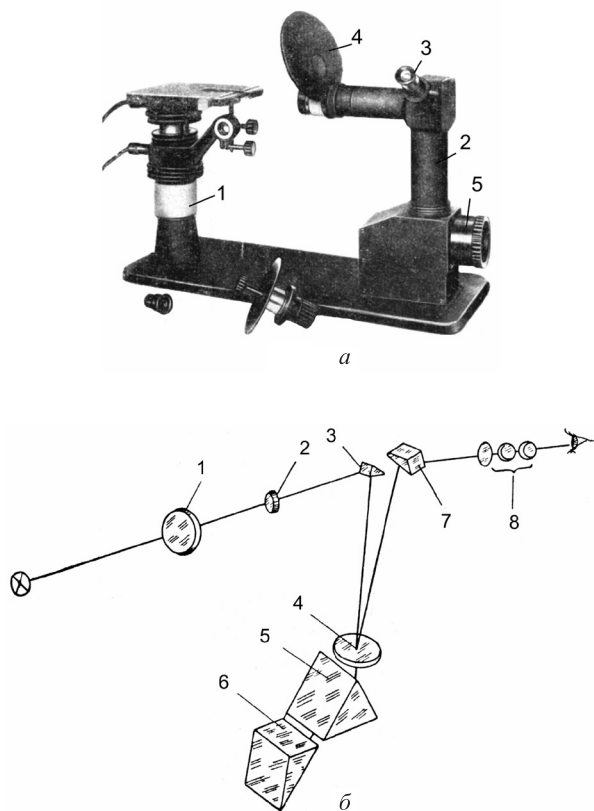


Рис. 2.10. Общий вид стилоскопа СЛ-10: *а* – 1 – штатив; 2 – спектральный прибор; 3 – окуляр; 4 – диафрагма; 5 – барабан и оптическая схема прибора; *б* – 1 – линза осветительная; 2 – входная щель; 3, 5–7 – призмы; 4 – объектив; 8 – окуляр

60-градусная, а призма *б* 30-градусная). Эти призмы эквивалентны действию трех 60-градусных призм. Катет призмы *б* алюминирован, и свет в обратном ходе снова попадает на объектив *4*, который дает изображение спектра в фокальной плоскости окуляра *8*. Призма *7* является поворотной.

Прибор не имеет шкалы с обозначенными на ней символами химических элементов. В процессе работы эти символы могут быть нанесены рядом с миллиметровой шкалой на барабане *5* (рис. 2.10, *а*). Шкалу прибора необходимо предварительно градуировать.

Стилоскоп СЛ-11. Общий вид прибора показан на рис. 2.11, *a*. На основании прибора 2 под кожухом 3 помещена оптическая часть прибора. На внешнюю часть корпуса прибора выведены окулярная часть 4 и маховичок 1, который поворачивает 30-градусную призму для перемещения спектра в поле зрения окуляра. Маховичок соединен с барабаном, на котором нанесена миллиметровая шкала, а также шкала символов химических элементов.

При повороте призмы одновременно происходит перефокусировка объектива и, таким образом, спектр в поле зрения остается резким. С левой стороны прибора на том же основании смонтирован столик 5 для проб. На кронштейне столика может

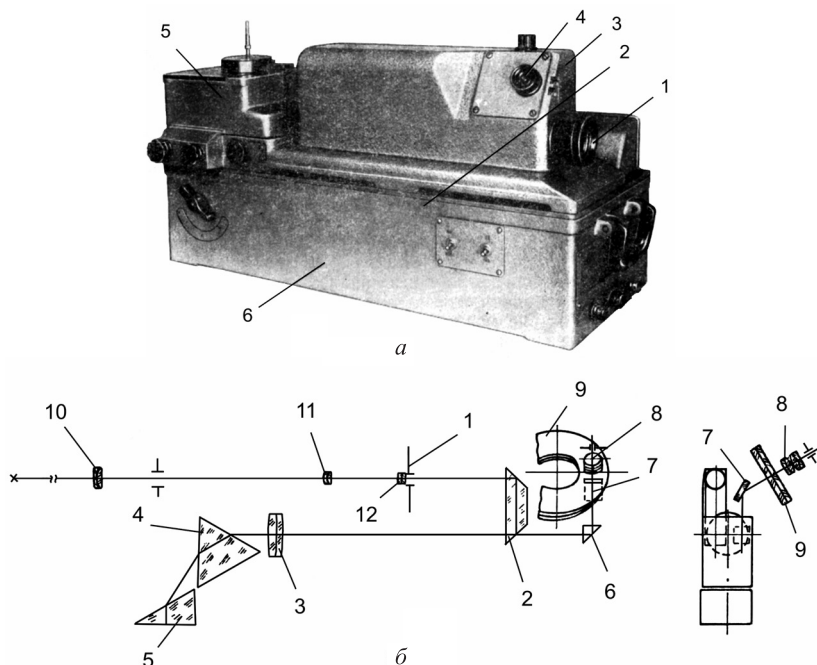


Рис. 2.11. Внешний вид стилоскопа СЛ-11: *a* - 1 - маховичок; 2 - основание прибора; 3 - кожух; 4 - окулярная часть и его оптическая схема; *б* - 1 - входная щель; 2 - поворотная призма; 3 - объектив; 4-6 - призмы; 7 - зеркало; 8 - окуляр; 9 - фотометрический клин; 10-12 - осветительная система

быть помещен дисковый или обычный цилиндрический электрод, который является нижним электродом.

В нижней части прибора 2 помещен генератор возбуждения, который обеспечивает искровой и дуговой режимы работы. Напряжение от генератора к нижнему электроду подводится через контакт на кронштейне держателя 5, а к образцу – через заземленный корпус прибора.

Стилоскоп СЛ-11 построен так же, как и СЛ-10, по автоколлимационной схеме (рис. 2.11, б). Свет от входной щели 1 проходит поворотную призму 2 и падает на объектив 3, который посылает параллельный пучок на диспергирующие призмы 4 и 5. Свет проходит через призмы дважды, поэтому угловая дисперсия прибора соответствует угловой дисперсии трех 60-градусных призм.

В автоколлимационном ходе свет попадает на прямоугольную призму 6 и зеркало 7, которое изменяет направление луча с горизонтального на вертикальное. Спектр рассматривается через окуляр 8.

К прибору прилагается атлас спектральных линий железа для проведения качественного спектрального анализа. На основании спектрограмм различных проб в атласе отмечены спектральные линии 20 химических элементов. Для точной идентификации этих линий одновременно со спектром исследуемой пробы фотографируется и спектр железа.

Спектрографы ИСП-28, ИСП-30, СТЭ-1. Приборы этого типа имеют высокую дисперсию и предназначены для проведения количественного содержания элементов в пробе. Они относятся к оптическим приборам средней дисперсии и работают в спектральной области 200–680 нм. Существенное отличие спектрографов чисто конструктивное.

Спектрограф ИСП-28 представлен на рис. 2.12. На литом основании 1 крепятся все основные узлы прибора: зеркальный объектив, призма, объектив камеры и кассетная часть. Корпус прибора 2 легко снимается, он состоит из отдельных секций. Кассета прибора крепится на рамке кассетной коробки с помощью клиновых зажимов. Кассета открывается при зарядке на

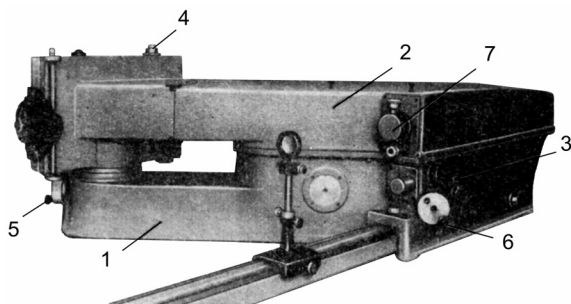


Рис. 2.12. Общий вид спектрографа ИСП-28: 1 – основание; 2 – корпус прибора; 3 – выключатель затвора; 4 – колонна; 5, 6 – маховики; 7 – щель

одну сторону, а перемещается при последовательных снимках по колонне 4 с помощью маховика 5. Можно управлять движением кассеты и со стороны щелевого механизма (что удобно в работе) с помощью маховика 6. Время экспозиции в приборе ИСП-28 может регулироваться затвором, находящимся за щелью 7. Выключатель затвора 3 выведен на корпус прибора.

Спектрограф ИСП-30. Более современным и удобным в работе является спектрограф ИСП-30. Он является некоторой модификацией прибора ИСП-28. Спектрограф ИСП-30 в отличие от спектрографа ИСП-28 имеет два реле времени для установки времени «обжига» или «обыскривания» и экспозиции. Автоматически происходит открытие и закрытие затвора на входной щели спектрографа. Щель может перемещаться вдоль оси вручную. С помощью клинового зажима на рамке кассетной части устанавливается кассета. Перемещение рамки в вертикальном направлении осуществляется от электродвигателя, укрепленного на основании прибора, на 1 или 2 мм. В приборе предусмотрена возможность впечатывания миллиметровой шкалы и подсвечиваемой лампочки, находящейся внутри прибора. Общий вид спектрографа ИСП-30 и его оптическая схема представлены на рис. 2.13. Рабочий диапазон 200–600 нм.

Оптическая система включает входную щель 1, объектив коллиматора 2, призму 3, объектив камеры 4, поворотное зеркало 5, плоскость 6.

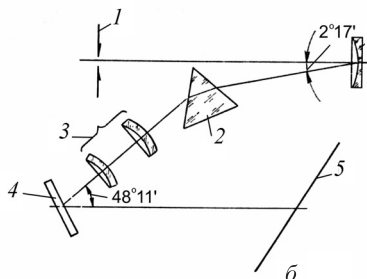
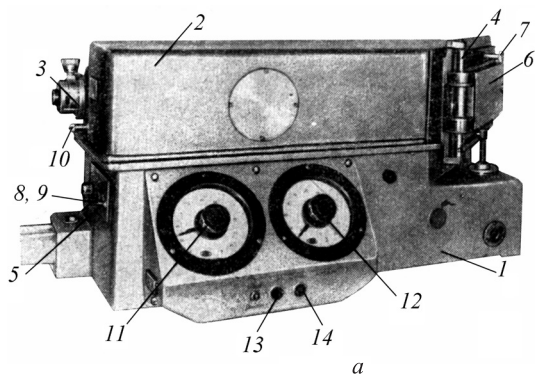
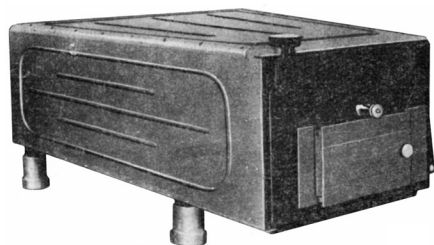


Рис. 2.13. Общий вид спектрографа ИСП-30: *a* – 1 – основание; 2 – корпус; 3 – щель; 4 – колонка; 5 – выключатель; 6 – кассета; 7 – клиновой зажим; 8, 9 – кнопки; 10–12 – рукоятки; 13, 14 – кнопки и оптическая схема спектрографа; *б* – 1 – входная щель; 2 – призма; 3 – объектив камеры; 4 – поворотное зеркало; 5 – плоскость

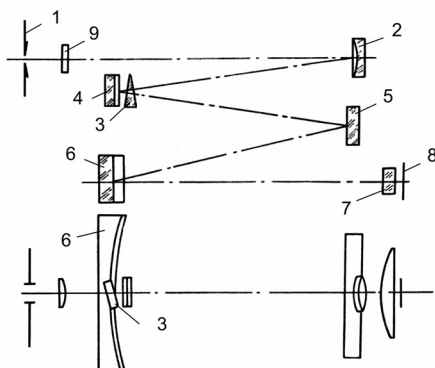
Спектрограф со скрещенной дисперсией СТЭ-1. Предназначен для спектроскопических работ, требующих большой дисперсии в широком диапазоне длин волн. Он дает возможность получить широкую область спектра за одну экспозицию.

Общий вид и оптическая схема прибора представлены на рис. 2.14. В приборе использованы два диспергирующих элемента: дифракционная решетка и призма, дисперсии которых взаимно перпендикулярны. Это дает возможность работать в разных порядках дифракционного спектра без переналожения порядков.

Свет от источника света через трехлинзовый осветитель попадает на входную щель *1* и затем на объектив коллиматора *2*, который отклоняет падающие на него лучи в вертикальном сечении на угол $4^{\circ}5'$. Параллельный пучок лучей падает на призму *3*, которая дает дисперсию в вертикальной плоскости. Вблизи призмы расположена дифракционная решетка *4*, которая дает дисперсию в горизонтальной плоскости. После отражения от решетки монохроматические пучки снова проходят призму и падают на плоское зеркало *5*, а от него – на зеркальный объектив камеры *6*. После отражения от решетки монохроматические пучки снова проходят призму и падают на плоское зеркало *5*,



a



б

Рис. 2.14. Общий вид спектрографа СТЭ-1 (*a*) и его оптическая схема (*б*): *1* – входная щель; *2* – объектив; *3* – призма; *4* – дифракционная решетка; *5* – плоское зеркало; *6* – объектив; *7*, *9* – линзы; *8* – фокальная плоскость

а от него – на зеркальный объектив камеры 6. После отражения от объектива свет проходит плоско-выпуклую линзу 7, которая находится вблизи фокальной плоскости 8.

Астигматизм компенсируется линзой 9, а кома – соответствующим расположением коллиматора и камеры. Линза 7 служит для исправления кривизны поля. Спектр располагается по сфере радиусом, равным фокусному расстоянию объектива камеры.

Рабочий диапазон прибора 220–900 нм. Фотографирование спектра производится за две установки – с кварцевой оптикой 450 и 900 нм. В обоих случаях спектр получается в виде трех строк высотой 4,0 мм. Общая высота спектра 24 мм. Рабочая высота щели не должна превышать 4,0 мм.

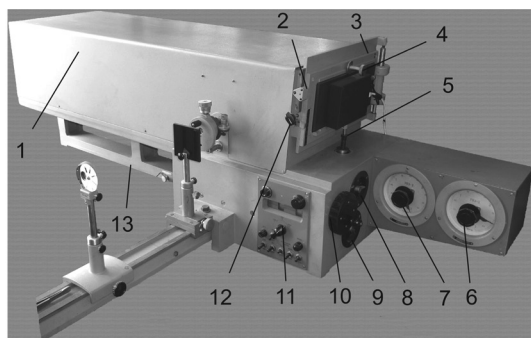
Для области спектра 220–450 нм используются плоская дифракционная решетка 600 штр/мм и призма из кварцевого стекла с преломляющим углом $11^{\circ}35'$; для области спектра 450–900 нм – плоская дифракционная решетка 300 штр/мм и призма ТФ с преломляющим углом $15^{\circ}15'$.

Относительное отверстие прибора 1 : 15. Щель симметричного раскрытия от 0 до 0,4 мм, цена деления шкалы 0,001 мм. Для определения относительной интенсивности линий перед щелью I может быть установлен платиновый десятиступенчатый ослабитель или стандартный трехступенчатый ослабитель. Для освещения входной щели применяется трехлинзовый осветитель.

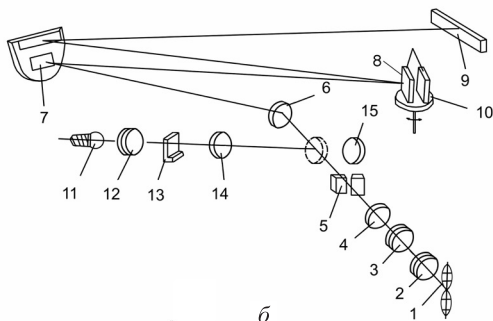
Дифракционные спектрографы ДФС-452, ДФС-458 имеют высокую дисперсию в широком спектральном диапазоне, обладают высококачественной оптикой и кинематической схемой. Благодаря этому они находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства при контроле металлов, сплавов, покрытий, сельскохозяйственной продукции и т. д. Особенно перспективно их использование при контроле проб ограниченной массы и в атомном микроспектральном анализе. При применении несложных схем многоэлементными фотодиодными ПЭС приемниками для регистрации спектра и последующей обработки его средствами вычислительной техники возможности приборов значительно расширяются.

Спектрограф дифракционный ДФС-452. Предназначен для проведения спектрографических работ при исследовании спектров испускания, требующих достаточно высокой дисперсии в широком спектральном диапазоне. На рис. 2.15 представлены общий вид спектрографа ДФС-452 и его оптическая схема.

Спектральный диапазон составляет 190–1100 нм, зеркальный объектив – фокусное расстояние 1000 мм, относительное отверстие 1 : 20. Дифракционные решетки плоские 600 и 1200 штр/мм с размером заштрихованной зоны 50 × 50 мм.



a



б

Рис. 2.15. Общий вид спектрографа: *a* – 1 – кожух; 2 – шкала; 3 – зажим; 4 – кассета; 5 – механизм подъема кассетной части; 6, 7 – реле времени; 8, 9, 11 – ручки; 10 – маховик; 12 – ручка; 13 – клемма заземления и оптическая схема: *б* – 1, 11 – источники света; 2–4, 12 – конденсоры; 5 – щель; 6, 7, 15 – зеркала; 8 – дифракционные решетки; 9 – фотопластинка; 10 – стол; 13 – диафрагма

Электрическая схема спектрографа состоит из электромеханических реле времени обжига 6, экспозиции 7 и электропривода кассеты.

Заданная длина волны выводится на центр фотопластинки или фотопленки разворотом дифракционной решетки вокруг оси, параллельной ее штрихам.

Конструктивно спектрограф состоит из собственного прибора и рельса с осветительной системой. В заводском исполнении регистрация спектра предусмотрена только фотографическая. Однако, учитывая высокие оптические параметры прибора и его кинематику, целесообразно расширить его спектрально-аналитические свойства, переведя фотографический способ регистрации спектра на фотоэлектрический с применением многоэлементных фотоприемников. В качестве источника света рекомендуется использовать электронный генератор ИВС-28, обладающий различными дуговыми и искровыми электрическими режимами.

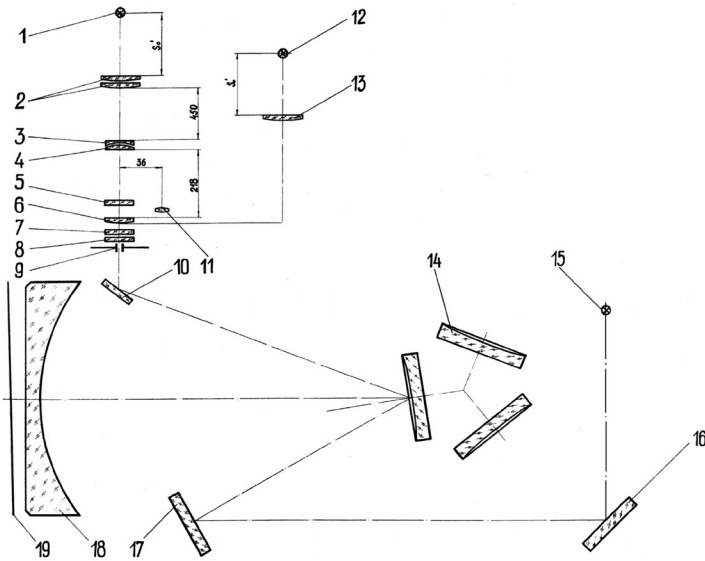
Спектрограф дифракционный ДФС-458. Предназначен для регистрации эмиссионных спектров различных источников излучения. Регистрация спектров осуществляется фотографическим способом на фотографическую пластинку. Спектрограф применяется в геологии и других отраслях народного хозяйства. Спектральный диапазон 80–700 нм, разрешаемый спектральный интервал не более $(0,011–0,022) \pm 0,004$ нм, максимальная линейная дисперсия $0,52 + 20\%$ нм/мм для решетки с $n = 1800$ мм⁻¹; $0,78 + 20\%$ нм/мм для решетки с $n = 1200$ мм⁻¹ и $1,04 + 20\%$ для решетки с $n = 900$ мм⁻¹. На рис. 2.16 представлены общий вид спектрографа ДФС-458 с трехлинзовой системой освещения и его оптическая схема.

Оптическая схема спектрографа построена на основе вогнутых неклассических дифракционных решеток. В данной схеме применены три нарезанные вогнутые решетки с переменным шагом нарезки и криволинейным штрихом. Для компенсации остаточной дефокусировки применена коррекционная кварцевая линза.

Свет от источника излучения *I* (например, электрическая дуга, питаемая генератором ИВС-28) через трехлинзовый



a



б

Рис. 2.16. Общий вид спектрографа ДФС-458 (*a*) и его оптическая схема (*б*):
 1, 2, 15 – источники света; 2–4, 6 – трехлинзовый осветитель; 5 – светофильтры;
 7, 8 – ступенчатые ослабители; 9 – входная щель; 10, 17, 16 – зеркала;
 11, 13 – линзы; 14 – дифракционные решетки; 18 – корректирующая линза;
 19 – фокальная плоскость

осветитель 2–4, 6 попадает на входную щель оптического блока и с помощью поворотного зеркала 10 направляется на дифракционную решетку 14.

После отражения от решетки монохроматические пучки попадают на коррекционную линзу 18, а после нее – на фокальную плоскость 19.

Для освещения входной щели 9 оптического блока используется трехлинзовая или двухлинзовая конденсорная система.

Трехлинзовая система состоит из трех конденсоров 2, 3, 6 с фокусным расстоянием 61, 150, 180 мм соответственно.

С целью устранения наложения спектров вторых и выше порядков предусмотрена установка перед входной щелью светофильтров 5. Перед щелью могут быть установлены ступенчатые ослабители 7, 8.

2.4. Установки для эмиссионного спектрального анализа

Установки такого назначения можно подразделить на три вида в зависимости от того, какой источник возбуждения спектра применяется: электроразрядный, лазерный или лазерно-электроразрядный.

Лазерный микроспектроанализатор LMA 10. Лазерный микроспектроанализатор LMA 10 – новый прибор для эмиссионного микроспектроанализа, представляющий собой результат усовершенствования предыдущего типа LMA 1. На рис. 2.17 представлен общий вид прибора.

Прибор LMA 10 обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов (особенно при исследовании прозрачных проб), высокую чувствительность анализа (особенно тугоплавких ме-

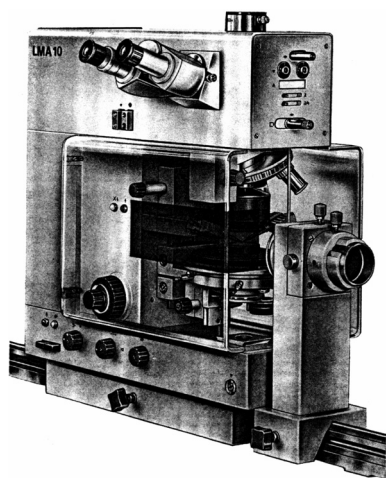


Рис. 2.17. Лазерный микроанализатор LMA 10

таллов и сплавов), меньшее влияние спектра вспомогательных электродов (благодаря возможности работы без дополнительного возбуждения), возможность варьирования глубин воронок испарения (что позволяет исследовать сверхтонкие покрытия) и повышенную точность определения концентраций при количественном анализе веществ [17].

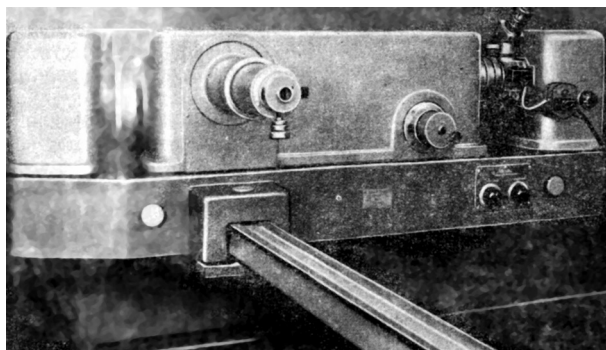
Лазерный микроанализатор LMA 10 состоит из двух узлов: специального микроскопа со встроенной лазерной головкой и промежуточной оптической системой и электрошкафа. Он визирует с помощью микроскопа тот микроучасток исследуемой пробы, химический состав которого желают качественно или количественно анализировать. На этот совмещенный с центром окулярного креста участок объекта падает затем образующий воронку диаметром 10–500 мкм лазерный луч, вызывая испарение небольшого количества вещества и его возбуждение. Полученная таким образом лазерная микроплазма дополнительно может быть возбуждена искровым или дуговым разрядом через промежуток между двумя находящимися над самой поверхностью пробы электродами.

Важнейшими областями применения анализатора LMA 10 являются минералогия, металлографика, техника силикатов, производство полупроводниковых элементов, археология, разведка месторождений, биология, медицина, судебная медицина и криминалистика.

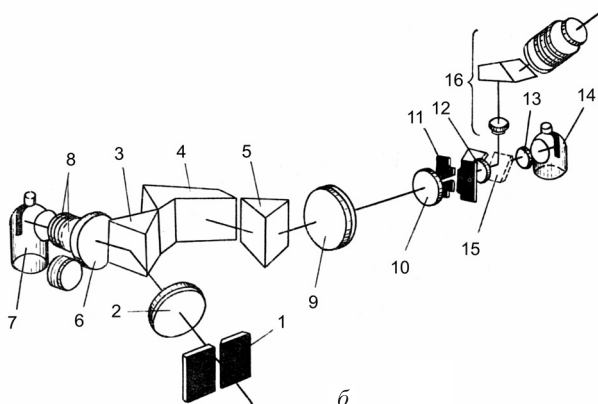
Фотоэлектрический стилометр ФЭС-1. Стилومتر предназначен для проведения эмиссионного спектрального анализа в видимой области спектра путем последовательного определения элементов в пробе.

В комплект установки ФЭС-1 входят следующие основные блоки: спектральный прибор, усилительно-регистрирующее устройство ЭПС-154, генератор с электронным управлением фазой поджига ГЭУ-1 со штативом ШТ-16. Общий вид прибора и оптическая часть представлены на рис. 2.18.

В стилометре имеются два канала: один канал неразложенного света, отраженного от грани призмы, второй – аналитической линии. Неразложенный свет и анализируемая линия



a



б

Рис. 2.18. Общий вид стилометра ФЭС-1 (*a*) и его оптическая схема (*б*): 1 – входная щель; 2 – объектив; 3–5 – призмы; 6, 9, 10, 12, 13 – линзы; 7, 14 – фотоэлементы; 8 – смежные фильтры; 11 – выходная щель; 14 – катод фотоприемника; 15 – поворотное зеркало; 16 – микроскоп

проектируются на катоды фотоэлемента 7 и фотоприемника 14 или фотоумножителей. В анодные цепи фотоприемников включены накопительные конденсаторы. Заряды на конденсаторах за время экспозиции пропорциональны интегральным интенсивностям неразложенного света и спектральной линии. При несложной модернизации прибора могут использоваться вместо

фотоумножителя и фотоэлементов ПЭС датчики в качестве светочувствительных приемных элементов.

При проведении анализа по относительным интенсивностям берется отношение зарядов на накопительных конденсаторах, которое пропорционально отношению интенсивности анализируемой спектральной линии I к интенсивности неразложенного света дуги $I_{\text{ср}}$, т. е. $I/I_{\text{ср}}$. Таким образом, аналитические кривые строятся по эталонам в координатах $\lg n - \lg C$, где n – показания прибора, определяемые углом поворота шкалы электронного потенциометра, C – концентрация анализируемого элемента в образце.

Прибор ФЭС-1 позволяет также производить абсолютные измерения интенсивности световых потоков в обоих каналах. В этом случае время накопления задается реле времени экспозиции. Генератор ГЭУ-1 позволяет создавать высокостабильные электрические разряды, что обеспечивает возможность проведения анализа по абсолютным интенсивностям спектральных линий.

Спектральный прибор собран на базе спектрографа ИСП-51. Спектральная область 390–550 нм. Оптическая схема стилометра приведена на рис. 2.18, б. Свет попадает на входную щель 1 и объектив 2 входного коллиматора, затем параллельным пучком поступает на диспергирующую систему, состоящую из призм 3–5. Свет, отраженный от входной грани призмы 3, собирается линзой 6 на катод фотоэлемента 7 канала неразложенного света; при этом применяют смежные фильтры 8. Объектив выходного коллиматора, состоящий из линз 9 и 10, фокусирует спектр в плоскости выходной щели 11. Линза 9 неподвижна, линза 10 перемещается с помощью кулачкового механизма при повороте призм, что приводит к автоматической фокусировке различных длин волн. Свет, прошедший входную щель, фокусируется линзами 12 и 13 на катод фотоприемника 14 канала анализируемой линии. Для визуального вывода линии на щель прибора применяется поворотное зеркало 15, направляющее свет в наблюдательный микроскоп 16. Анализируемые спектральные линии выводятся на входную щель поворотом призм с помощью барабана с микрометрической шкалой.

ФЭС-1 – универсальный прибор, и его можно использовать как в чисто аналитических целях в спектральных лабораториях, научных исследованиях, так и в учебном процессе технических вузов.

Автоматизированный спектральный комплекс на базе спектрографа ДФС-452. Предназначен для экспрессного атомного эмиссионного спектрального анализа металлов, сплавов, пищевых продуктов и других материалов с использованием вычислительной техники [18].

На рис. 2.19 представлена блок-схема компьютеризированного комплекса для атомного спектрального анализа, в состав которого входят: 1 – источник возбуждения спектров ИВС-29 или УГЭ-4; 2 – универсальный штатив УШТ-4; 3 – спектрограф ДФС-452; 4 – регистрирующее устройство; 5 – блок сопряжения; 6 – персональный компьютер типа IBM PCAT; 7 – периферийные устройства. Для регистрации интенсивности спектральных линий используются линейные многоэлементные фотодатчики.

Программно-аппаратный комплекс позволяет экспрессно проводить анализ одновременно на несколько элементов в металлах и сплавах, пищевых продуктах, а также используется для микроспектрального анализа. Обладает простотой управления и обработки данных за счет применения компьютерной техники.

Предусмотрена возможность изменять в процессе работы значения координат спектральных линий определяемых элементов и реперных точек, а также таблицу эталонов и, соответственно, градуировочные графики. Для повышения эффективности работы комплекса часть вычислений производится во время процесса накопления данных между моментами их считывания.

В качестве примера на рис. 2.20 приведены градуировочные графики для контроля ряда элементов.

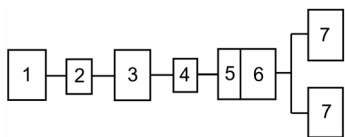


Рис. 2.19. Блок-схема компьютеризированного комплекса

Учитывая перспективность применения подобных спектральных комплексов, считаем целесообразным обратиться к статье [9], где подробно излагается материал по устройству и работе комплекса.

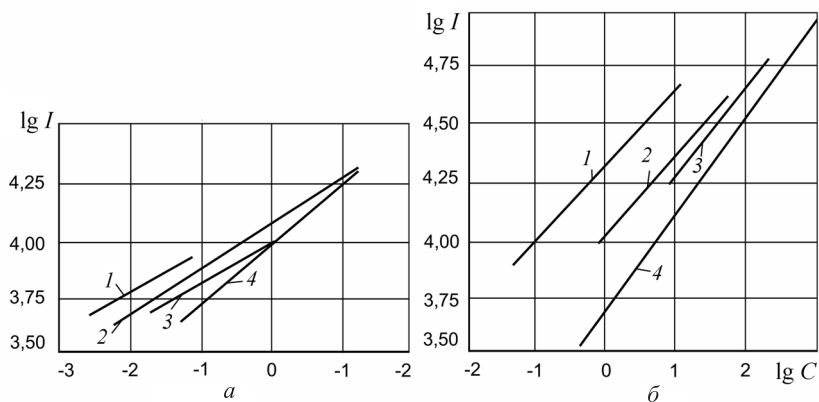
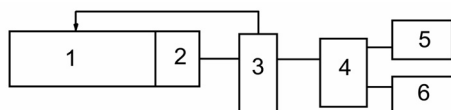


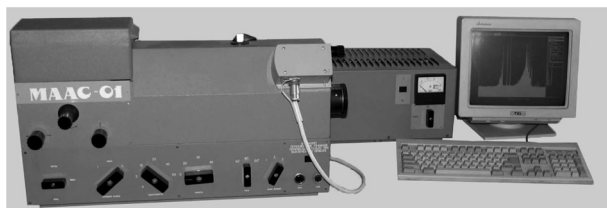
Рис. 2.20. Градуировочные графики для определения анализируемых элементов в следующих диапазонах концентраций (мг/кг): а – 1 – Cd (0,0064–0,064); 2 – Pb (0,01–10,1); 3 – Cu (0,031–1,0); 4 – Zn (0,1–10,1); б – 1 – Cd (0,064–6,32); 2 – Cb (1,0–31,6); 3 – Zn (10,1–100,0); 4 – Sn (0,6–628,0)

Малогабаритный спектральный программно-аппаратный комплекс на базе стилоскопа СЛ-13 (ПАК) и автоматизированный регистратор спектра на основе линейного ПЗС фотодиодного приемника. Малогабаритный ПАК предназначен для контроля элементного состава металлов и сплавов, толщин покрытий, а также для количественного анализа токсичных элементов (тяжелых металлов) в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье, почвах и водах, биологических объектах [19]. На рис. 2.21 приведены блок-схема и общий вид комплекса. В его состав входят стилоскоп СЛ-13 с источником возбуждения спектров и штативом 1; блок линейных радиоприемных устройств (ФПУ) 2, используемый для регистрации оптических спектров; блок сопряжения 3 для управления ФПУ, считывания с них данных и передачи их в персональный компьютер 4 для дальнейшей обработки информации и периферийные устройства 5, 6.

В качестве фокусирующего и диспергирующего элементов используется отражательная дифракционная решетка 1200 штр/мм, обеспечивающая обратную линейную дисперсию в фокальной плоскости 3,2 нм/мм. Радиус кривизны решетки 250 мм. Рабочий



a



б

Рис. 2.21. Блок-схема (а) и общий вид комплекса (б)

спектральный диапазон 383–700 нм. Сканирование спектра осуществляется поворотом дифракционной решетки на угол в пределах от $\psi_{390} = 13^{\circ}33'$ до $\psi_{700} = 24^{\circ}52'$ при одновременном перемещении вдоль биссектрисы угла отклонения.

Питание источника возбуждения спектров осуществляется от сети 220 В, потребляемая мощность не более 2,2 кВ·А. Обеспечивает работу в следующих режимах:

- 1) дуга переменного тока – пределы измерения силы тока дуги 1,5–10,0 А, изменение фазы поджига дискретное: 60, 90, 120°;
- 2) низковольтная искра – число поджигающих импульсов за полупериод тока сети 1, 2, 3; имеется возможность изменения добавочных индуктивностей и емкостей конденсаторных батарей для изменения жесткости получаемого разряда;
- 3) комбинированный разряд (низковольтная искра с дуговой затяжкой) – пределы измерения силы тока 3–7 А.

Для регистрации спектров используется линейное многоэлементное фотоприемное устройство ФУК1Л2 (ФПУ), содержащее 1024 фоточувствительных элемента площадью 20×150 мкм, зазор между элементами 5 мкм. Регистрирующее устройство, соз-

данное в виде отдельного блока, установлено в фокальной плоскости стилоскопа.

Плата сопряжения 3, устанавливаемая в один из слотов расширения материнской платы компьютера, используется для управления фотоприемными устройствами, считывания с них данных и передачи их в персональный компьютер (ПК) для дальнейшей обработки.

Для управления работой комплекса и обработки получаемой спектральной информации в диалоговом режиме создано специальное программное обеспечение с использованием языков программирования Object Pascal и Assembler. На рис. 2.22 представлены (в качестве примера) градуировочные графики для контроля свинца, марганца и цинка.

Считаем целесообразным создавать компактные малогабаритные комплексы на базе широко используемых на предприятии стилоскопов и стилометров. Применение указанных комплексов с небольшими затратами для предприятий позволяет экспрессно и с достаточной точностью осуществлять одновременно анализ на заданное количество контролируемых элементов.

Регистратор содержит микроЭВМ с комплексом периферийных устройств, блока напряжения, блока управления, осциллографа и графопостройки-

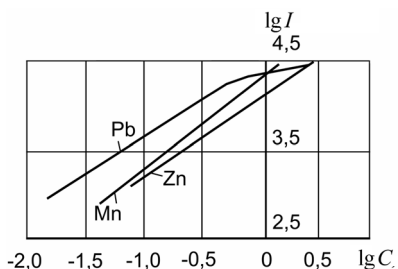


Рис. 2.22. Градуировочные характеристики для контроля свинца, марганца и цинка в сиккативах

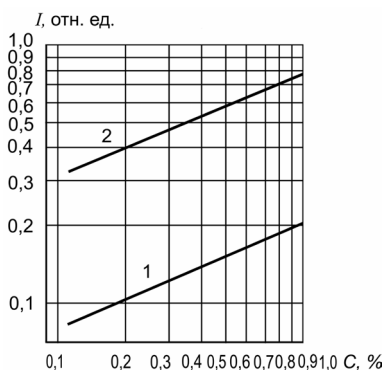


Рис. 2.23. Градуировочный график зависимости относительной интенсивности линии марганца 472,748 нм от его относительной концентрации в стандартных образцах комплекса 40а

теля. Проведены достаточно широкие исследования данного регистратора. Экспериментальные отсчеты и градуировочный график, рассчитанный по ним методом наименьших квадратов, приведен на рис. 2.23 (прямая 1). Параллельные смещения прямой 2 вызваны отдельной регулировкой чувствительности канала сравнения и аналитического канала.

Результаты исследований свидетельствуют о возможности применения регистраторов спектра на основе линейных многоэлементных фотоприемников и микроЭВМ для решения задач экспрессного качественного и полуколичественного анализа.

Лазерный прибор для спектрального анализа «Коралл-1» применяется в основном совместно с генераторами дуговых и искровых разрядов. Излучение лазера используется для отбора вещества, а генераторы – для анализа. Прибор состоит из лазерного штатива и блока питания и успешно применяется в практике микроспектрального анализа [20].

Основу прибора составляет импульсный лазер с активным элементом из неодимового стекла, генерирующий на длине волны 1060 нм. Длительность импульса генерации равна 50–150 мкс. Частота следования импульсов – до 1 Гц, предусмотрен также режим одиночных импульсов. Максимальная энергия на выходе установки 0,5 Дж. Энергия генерации лазера изменяется путем вариации напряжения на емкости разрядного контура лампы накачки. Прибор питается от сети переменного тока (220 В, 50 Гц). Анализируемые образцы располагаются на предметном столике, который перемещается в вертикальном направлении на 40 мм, в продольном и поперечном направлениях до 25 мм. Общий вид прибора и его оптическая схема представлены на рис. 2.24.

Оптическая схема прибора состоит из лазерной головки и двух микроскопов. Излучение, генерируемое лазером 1, проходит через телескоп, образованный отрицательной линзой 2 и объективом 3, и после поворота зеркалом 4 фокусируется на анализируемый образец объективом 5. Стеклянная пластинка 6 защищает объектив от попадания на него продуктов лазерной эрозии.

Первый микроскоп предназначен для выбора поражаемого участка анализируемого образца, второй – для контроля за уста-

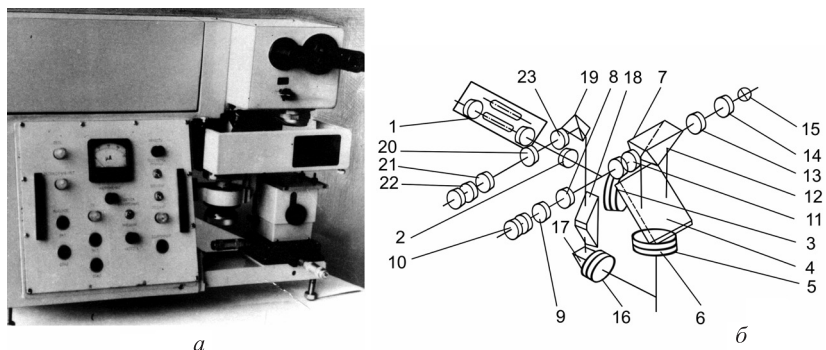


Рис. 2.24. Общий вид прибора «Коралл» (а) и его оптическая схема (б): 1 – лазер; 2, 13, 16, 20, 23 – линзы; 3, 5 – объективы; 4 – зеркало; 6 – стеклянная пластинка; 7, 8 – компоненты объективов; 9 – предметная сетка; 10, 22 – окуляры; 11 – светофильтр; 12 – призма; 14 – конденсор; 15 – лампа; 17 – прямоугольная призма; 18 – призма Дове; 19 – призма с крышей; 21 – сетка

новкой и положением электродов. Лазерная головка, микроскопы, электродержатели и предметный столик конструктивно объединены в штативе.

Для освещения анализируемых образцов и настройки оптической системы предусмотрена прямая и боковая подсветка с помощью ламп Л5, Л6. Питание подсветки производится переменным напряжением 7,6 В. Питание схемы прибора осуществляется от источника постоянного напряжения +1500 В и +250 В и источника стабилизированного напряжения +150 В и –11 В.

Электрическая схема прибора осуществляет надежную работу лазерной головки и электрических режимов генераторов дуги и искры.

Спектрометр ULTIMA-2 (производство – Франция, HORIBA JOBIN YVON). Данный прибор относится к числу установок, существенно расширяющих возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа. Общий вид прибора представлен на рис. 2.25.

Прибор состоит из следующих основных частей: системы ввода пробы в плазму; генератора для подвода энергии к плазме; оптической системы для анализа спектра, испускаемого плазмой;



Рис. 2.25. Прибор ULTIMA -2

системы обработки сигнала для качественного и количественного анализа; компьютерной системы, формирующей интерфейс с пользователем.

Образцы вводятся в жидкой форме или в форме мелкодисперсных твердых частиц. Диаметр частиц не должен превышать 10 мкм. Система включает распылитель для создания аэрозоли, распылительную камеру, которая сортирует капли, устройство оболочечного газа и горелку, направляющую аэрозоль в плазму. Система введения зависит от типа анализируемого образца. Распылитель создает аэрозоль с размером капель менее 10 мкм. Капли большего размера отсортировываются в распылительной камере. Для транспортировки аэрозоли к плазме используется набор трубок горелки. Это устройство вносит аэрозоль в аргон как в оболочку. Введение дополнительного потока газа обеспечивает возможность подачи растворов до 350 г/л. Для щелочных металлов плазма охлаждается для улучшения эффективности возбуждения атомов контролируемого образца.

Генератор для подвода энергии к плазме состоит из блока питания и генератора, который поставляет энергию, необходимую для образования и поддержки плазмы. Состоит из блока питания, специального генератора, который конвертирует напряжение в энергию радиочастотой 40,68 МГц, и адаптера для

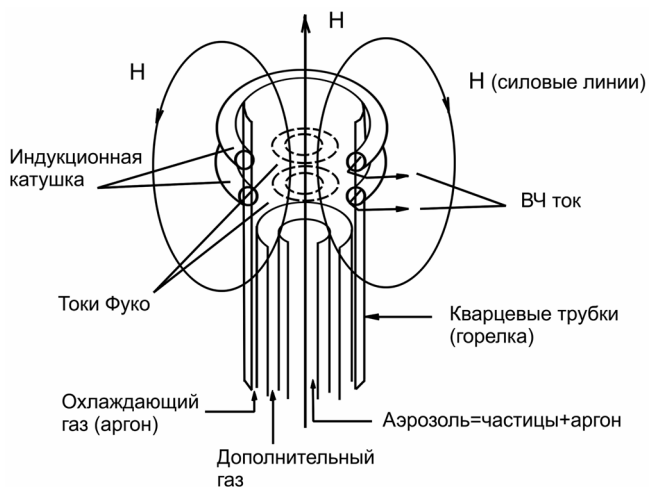


Рис. 2.26. Создание плазмы на спектрометре ULTIMA-2

передачи энергии плазме. Создание плазмы проиллюстрировано на рис. 2.26.

Аргон проходит через кристаллическую трубку внутри соленоида. Силовые линии, сгенерированные магнитными полями, направлены по оси соленоида в трубке и принимают форму эллипса; на внешней стороне электрический разряд используется для образования плазмы. Произведенный разрядом электрон под действием магнитного индукционного поля циркулирует по оси кристаллической трубки, образуя кольцевые токи (так называемые индукционные или вихревые). Путь электрона заканчивается столкновением, приводя к нагреванию и ионизации других атомов. Плазма поддерживает сама себя. Используется обычно газ аргон, который, подобно всем редким газам, одноатомный, химически инертный и имеет высокую энергию ионизации (15,6 эВ).

Оптическую систему формируют две главные составные части: система освещения и дисперсионная система (монохроматор, полихроматор).

Прибор в целом достаточно прост в работе, но требует специальной подготовки оператора. Позволяет контролировать

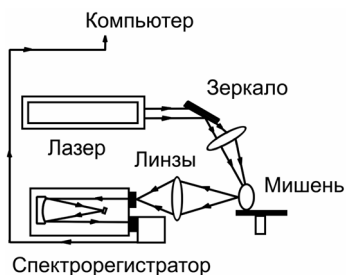


Рис. 2.27. Блок-схема лазерного эмиссионного спектрометра

практически все известные элементы, в том числе трудновозбуждаемые и легколетучие.

Лазерный спектральный анализатор твердых и порошкообразных материалов. Предназначен для экспрессного микроанализа компонентного состава и структурных особенностей (дефектов) материалов и изделий различной номенклатуры и назначения, включая

безэталонный, поверхностный, локальный, послойный, динамический анализ [21, 22]. Лазерный эмиссионный спектрометр (рис. 2.27) состоит из трех основных модулей: импульсного лазера наносекундной длительности, предназначенного для пробоотбора и атомизации анализируемого вещества; оптической системы сбора и передачи излучения абляционной плазмы; многоканальной системы регистрации, обработки и архивирования эмиссионных спектров.

Лазерный спектральный анализатор и методическое обеспечение применяются для диагностики технологически важных материалов и изделий, в том числе строительных, конструкционных, композитных порошковых, тонких пленок, поверхностных покрытий, а также для материаловедческих исследований с целью повышения потребительских качеств и безопасности эксплуатации изделий.

Анализатор апробирован при проведении количественного определения хлоридов в различных материалах из бетона с целью создания количественных экспресс-методик контроля распределения хлоридов в исследуемом материале. Экспериментальная апробация безэталонного метода при анализе металлических сплавов и композитных диэлектрических материалов продемонстрировала удовлетворительное соответствие полученных результатов с регламентируемыми концентрациями определяемых элементов в пробе.

2.5. Проекционные и измерительные приборы

Спектропроектор СПП-2 является вспомогательным прибором при проведении спектроскопических исследований и предназначен для рассматривания на белом экране увеличенного изображения спектрограмм, полученных на фотопластинках или фотопленках.

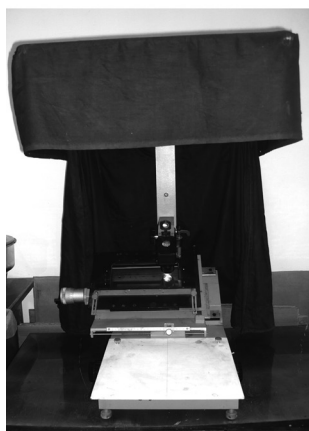
Прибор имеет микрометрическое устройство для точных измерений расстояний между спектральными линиями, что позволяет проводить определения длин волн неизвестных линий по известным близлежащим. **Наблюдать спектры можно в незатемненном помещении одновременно несколькими лицами.** Увеличение в плоскости экрана составляет 20 ± 1 ; линейное поле зрения в плоскости спектрограммы – 15 мм; диаметр поля зрения на экране – 300 мм; разрешающая способность в плоскости спектрограммы при увеличении 20 – 0,008 мм; максимальные размеры устанавливаемых на стол фотопластинок – 13×24 см, ширина фотопластинок – 35 мм.

Основные узлы спектропроектора – основание и предметный стол. Приспособление для установки пластинок состоит из линейки, двух планок и прижимов, адаптера для рассматривания спектров на пленке путем ее протяжки, объектива, укрепленного на штативе, керновочного устройства для нанесения меток на спектрограмме и светозащитной шторки, предназначенной для работы в незатемненном помещении.

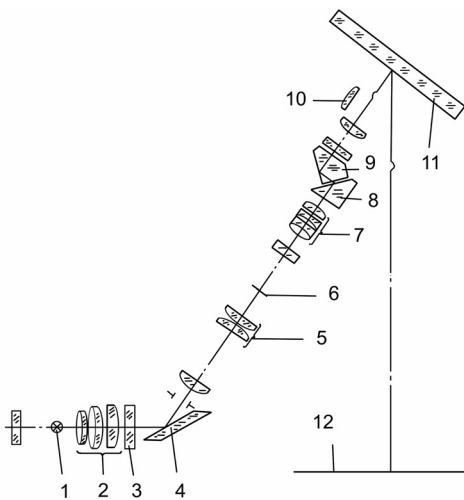
Оптическая схема состоит из двух частей: осветительной – для создания в плоскости спектрограммы освещенного поля и проекционной – для проектирования спектрограммы на экран.

Общий вид спектропроектора СПП-2 и оптическая схема представлены на рис. 2.28.

В осветительной системе свет от лампы накаливания 1 проходит через сложный конденсор 2 с теплозащитным фильтром 3 и поворотным зеркалом 4 направляется на спектрограмму 6. Конденсор 5 проектирует световой диаметр конденсора 2 в плоскость спектрограммы, где получается ярко освещенное круглое поле.



a



б

Рис. 2.28. Вид спектропроектора (*a*) и оптическая схема (*б*): 1 – лампа накаливания; 2 – конденсор; 3 – теплозащитный фильтр; 4, 11 – поворотные зеркала; 5 – конденсор; 6 – спектрограмма; 7 – объектив; 8, 9 – призмы; 10 – линза; 12 – экран

Проекционная система проектирует увеличенное изображение спектрограммы на экран 12 с помощью поворотного зеркала и оборачивающих призм 8, 9. В спектрохимических лабораториях спектропроектор является незаменимым прибором, служащим для качественной и полукачественной расшифровки спектрограмм.

Измерительный микроскоп МИР-12 позволяет измерять расстояния между линиями с точностью до 0,01 мм и дает возможность рассматривать небольшие участки спектра с 15-кратным увеличением. Он используется для точного определения длины волны неизвестной линии при проведении качественного анализа (рис. 2.29).

Прибор состоит из трех основных узлов: передвижного предметного столика, микроскопа с 15-кратным увеличением и отсчетно-измерительного приспособления, которые размещены на фигурной литой станине. Микроскоп дает прямое изображение,



Рис. 2.29. Измерительный микроскоп МИР-12

резкость которого устанавливают вертикальным перемещением окуляра. Спектрограмму на предметном столике освещают при помощи зеркала, расположенного внизу. Зеркало дает возможность выбрать наиболее выгодное освещение спектрограммы.

Перед началом измерений спектрограмму помещают на предметный столик эмульсией вверх.

Спектр образца, в котором определяют длины волны неизвестной линии, должен быть сфотографирован встык со спектром железа. По атласу спектральных линий железа выбирают две его линии, разнящиеся не более чем на 5–7 нм с тем, чтобы измеряемая линия находилась между ними. Совмещают 7–10 раз штрих в окуляре, подводя его всегда с одной стороны, с каждой из этих трех линий, записывают отсчеты по шкалам, определяя на глаз тысячные доли миллиметра, и берут среднее из каждой серии. Если по атласу λ_1 и λ_2 – длины волн выбранных линий железа, λ_x – искомая длина волны, а α_{λ_1} и α_{λ_2} – средние отсчеты для этих линий по микроскопу, то

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{d_{\lambda_2} - d_{\lambda_1}} (d_{\lambda_x} - d_{\lambda_1}),$$

что соответствует обычной интерполяции по прямой. Эта зависимость хорошо оправдывается для кварцевого призмного спектрографа лишь на ограниченном интервале длин волн, равном 0,5–0,7 нм.

Микрофотометры МФ-2, МФ-4 предназначены для измерения плотностей почернения спектрограмм, полученных на фотопластинках. Общими узлами микрофотометров являются: столик, на который помещается фотопластинка и который перемещается в двух взаимно перпендикулярных направлениях для вывода нужного участка спектра на оптическую ось прибора; осветительная система для равномерного освещения выделенного участка спектра, состоящая из конденсора и микрообъектива; объектива, который собирает свет, прошедший через фотографическую пластинку, и строит увеличенное изображение освещенного участка спектра на экране, в центре которого имеется щель; фотоприемника (фотоэлемент, фотоумножитель) для измерения светового потока за щелью, в котором возникает фототок, пропорциональный интенсивности светового потока; регистрирующего устройства (гальванометр, фотографическая запись или запись на самописце). Таким образом, показания регистрирующего устройства пропорциональны фототоку и, следовательно, интенсивности светового потока, прошедшего через спектральную линию, почернение которой измеряется. Для стабилизации светового потока, падающего на фотопластинку, имеется стабилизатор напряжения. Рассмотрим кратко основные микрофотометры, применяемые в практике эмиссионного

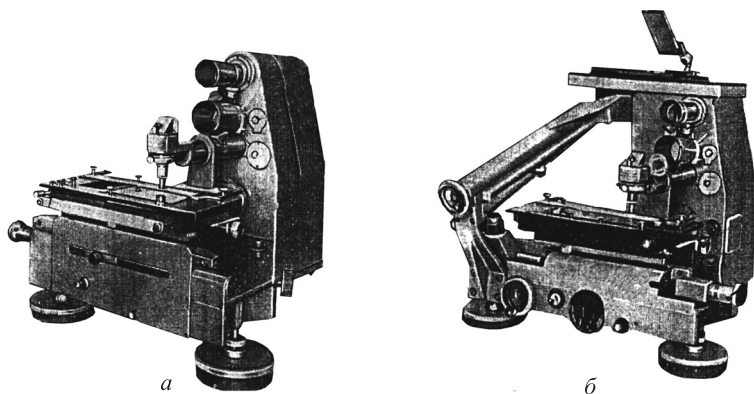


Рис. 2.30. Общий вид микрофотометров МФ-2 (а) и МФ-4 (б)

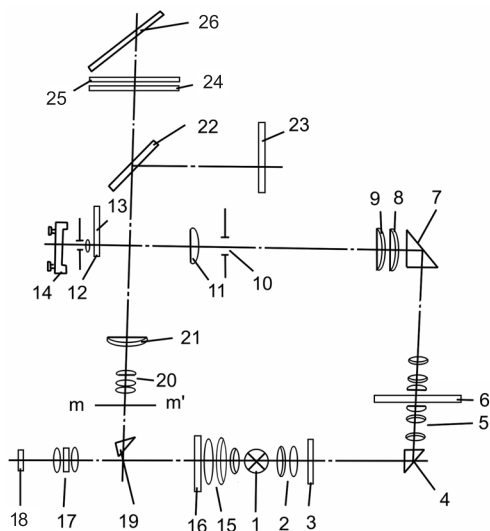


Рис. 2.31. Оптическая схема микрофотометров МФ-2 и МФ-4: 1 – лампочка; 2 – конденсор; 3 – осветительная щель; 4, 7, 19 – призмы; 5 – микрообъектив; 6, 16, 25 – пластинки; 8, 9, 11, 21, 24 – линзы; 10 – измерительная щель; 12 – клин; 13 – светофильтр; 14 – фотоэлемент; 15 – конденсор; 17, 20 – объективы; 18, 22, 26 – зеркала; 23 – экран

спектрального анализа. Приборы измеряют плотности почернения от 0 до 2,00.

Общий вид приборов МФ-2 и МФ-4 представлен на рис. 2.30. Как видно из рисунка, многие конструктивные узлы приборов являются общими.

Микрофотометр МФ-4 отличается от МФ-2 тем, что он, выполняя все функции МФ-2, дает возможность записывать регистрограмму на фотографическую пластинку. Поэтому конструкция его несколько усложнена. Он имеет дополнительные механические узлы, которые позволяют регистрировать спектрограмму. Приборы могут также измерять и пропускание.

Оптическая система представлена на рис. 2.31.

Микрофотометры регистрирующие ИФО-451, ИФО-463-1 предназначены для измерений оптических плотностей и коэффициентов пропускания контрастных фильтров, спектро-

грамм, электронограмм, рентгенограмм и других прозрачных объектов.

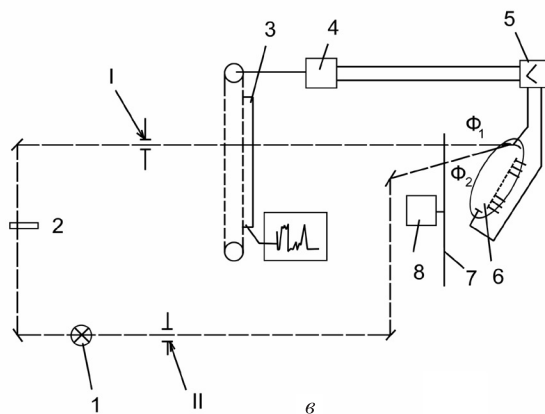
Принцип действия двухлучевых регистрирующих микрофотометров основан на преобразовании светового потока, прошедшего через фотометрируемый участок, который преобразуется измерительно-регистрирующей системой в значения оптической плотности или коэффициента пропускания. Эти значения отображаются на цифровом табло микрофотометров.



a



б



в

Рис. 2.32. Микрофотометры ИФО-451 (*a*), ИФО-463-1 (*б*) и принципиальная схема ИФО-451 (*в*): *I* – источник света; *2* – измеряемый объект; *3* – клин фотометрический; *4* – серводвигатель; *5* – усилитель переменного тока; *6* – фотоприемник; *7* – диск модулятора; *8* – электродвигатель (*I* – ветвь измерительная; *II* – ветвь сравнения)

Общий вид микрофотометров представлен на рис. 2.32, *а, б* и в качестве примера на рис. 2.32, *в* показана принципиальная схема микрофотометра ИФО-451.

В схеме использован общий источник света *1* и общий приемник света *б* – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). Сравнимые световые потоки Φ_1 и Φ_2 поочередно проходят через секторообразные вырезы в диске *7* модулятора (обтюлятора), который вращается от электродвигателя *8*, и попадают на фотоприемник ФЭУ. Частота модуляции 130 Гц. Если оба потока одинаковы, то на приемник поступает как бы непрерывный световой поток постоянной величины. Если световые потоки Φ_1 и Φ_2 не равны, то в анодной цепи ФЭУ появляется пульсирующий ток. К фотоэлектродному умножителю подключается усилитель *5* переменного тока, настроенный на частоту модуляции световых пучков, который усиливает только переменную составляющую. Сигнал обработки поступает на управляющую обмотку серводвигателя *4*, приводящего в движение фотометрический клин *3*. В данном приборе фотометрический клин выполнен линейным по плотности. Кинематически он связан с пером самописца. Следовательно, перемещение пера будет пропорционально исследуемой оптической плотности. Обработка происходит до выполнения условия $\Phi_1 = \Phi_2$.

Микрофотометр ИФО-463-1 имеет более широкие возможности, чем ИФО-451, и состоит из следующих основных узлов: оптико-механического, формирующего и проектирующего световой поток, прошедший через исследуемый образец на фотоприемник; измерительно-регистрирующей системы, преобразующей фототок в измеряемую величину в цифровом виде, канала обратной связи, стабилизирующего световой поток.

Микрофотометры могут использоваться в металлургической, кинофотопромышленности, линейном производстве, в геологии, астрофизике, медицине, в спектральных лабораториях научно-исследовательских, учебных учреждениях и т. п. Они рассчитаны для работы в лабораторных условиях при температуре окружающего воздуха от 10 до 35 °С, относительной влажности не более 80%, атмосферном давлении от 630 до 830 мм рт. ст.

В помещении, где работают с микрофотометром, не должно быть пыли, паров кислот и щелочей, а вблизи от него – внешних магнитных полей.

Микрофотометры необходимо предохранять от сотрясений и вибраций. При проведении измерений не допускается попадание прямого света на экран. Необходимо содержать микрофотометр в чистоте, особенно поверхности объективов и защитных стекол.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ИЗДЕЛИЯ И МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПРЕССНОСТИ И ТОЧНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

3.1. Штативы

Известны различные типы штативов, в том числе входящие в комплект источников света (генераторов) для эмиссионного спектрального анализа. Однако они не всегда пригодны для экспрессного проведения серии анализов. В связи с этим разрабатываются и изготавливаются образцы новых универсальных штативов.

Универсальный штатив. В отличие от существующих этот штатив обеспечивает многократный анализ сухого остатка растворов, самих растворов, порошковых проб и металлических образцов плоской и цилиндрической формы (рис. 3.1) [23].

Штатив состоит из стойки, укрепленной на рейтере при помощи штанги и винта, на которой расположен ползун. Ползун перемещается по направляющим пазам на стойке и фиксируется гаечным зажимом. Движение ползуна осуществляется вращением рукоятки, соединенной с шестерней, входящей в реечное зацепление с ползуном. С помощью ползуна устанавливается заданный аналитический промежуток. В штативе имеются три ведущих валика для придания электродам прерывного и непрерывного вращательного и поступательного движения. Два валика установлены на ползуне, один – на стойке.

Для анализа сухого остатка растворов, дозированных каплями, и металлических проб, приготовленных контактно-искровым отбором, используются угольные или металлические электроды диаметром до 6 мм, размещенные радиально в цилиндрических кассетах по 13 штук. В первом случае на торцах электродов делаются лунки, на которые наносится анализируемый

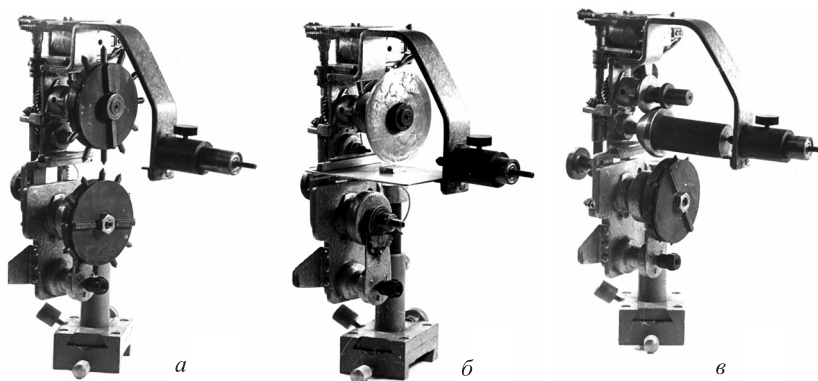


Рис. 3.1. Универсальный штатив: *a* – общий вид (анализ стержневых электродов, сухих остатков растворов и вещества, отобранного контактно-искровым способом); *б, в* – переналаженный штатив для анализа плоских образцов (жидкостей) и деталей цилиндрической формы соответственно

раствор, высушивается и закрепляется, во втором электроды за-тачиваются на конус или полусферы. Подставные электроды также размещаются в кассетах. В исходном положении кассеты устанавливаются на валики таким образом, чтобы первая пара электродов (анализируемый и подставной) была соосна. После анализа при нажатии кнопки срабатывает пульсomotor, происходит поворот кассет на один и тот же угол и для анализа подводится следующая пара электродов. Аналогично проводится анализ последующих электродов. С целью точной установки электродов в штативе предусмотрены специальные пружинящие устройства, фиксирующие кассеты.

При анализе образцов с плоскими поверхностями используется столик размером 90×80 мм, который может перемещаться в горизонтальной плоскости по направляющим ползуна. Привод столика осуществляется с помощью зубчатой рейки и съемной шестерни, устанавливаемой в гнездо на валике. На столике помещается исследуемый образец высотой до 50 мм. В качестве подставного электрода используется кассета со стержневыми электродами или медный диск. Предусмотрены два режима: электроды неподвижные и подвижные. В последнем случае раз-

ряд все время горит на свежих участках электродов, так как проба перемещается в плоскости столика, а диск непрерывно вращается. Для непосредственного анализа растворов используется ванночка, помещаемая на место плоского электрода, и два вращающихся электрода, которые посажены на два ведущих валика. Нижний электрод в виде цилиндра устанавливается горизонтально и частично погружен в жидкость. Верхним электродом является диск. Разряд возникает между электродами. Анализируемая жидкость попадает в разряд благодаря вращающемуся нижнему электроду, на поверхности которого имеется слой жидкости. В случае, когда жидкость электропроводна, она является электродом, на который «опирается» разряд.

Для спектрального анализа деталей цилиндрической формы используются конус и подпружиненный центр. Допустимая длина образца 100 мм, диаметр 50 мм. Конус устанавливается вместо шестерни. После установки анализируемой детали поджимается центр, который фиксируется винтом. Подставными являются электроды, расположенные в нижней кассете. Возможен стационарный режим. Разряд горит между верхним анализируемым образцом и одним из нижних подставных. При включении пульсомотора производится поворот электродов и разряд может повторно гореть, опираясь на «свежее» место исследуемого образца и нового подставного электрода. Кроме того, вместо кассеты можно использовать металлический диск и съемку спектра осуществлять при обоих вращающихся электродах.

Штатив устанавливается на фигурный рельс спектрографа. Предусмотрено вращательное смещение штатива вдоль вертикальной оси и поступательное вращение вдоль вертикальной оси. Наряду с обычными видами анализа штатив удобен для контроля химического состава и толщины различных видов покрытий. Возможность перемещения покрытия в процессе горения разряда позволяет снимать временные развертки спектра, характеризующие изменение толщины покрытия вдоль заданного направления. Таким образом можно контролировать разнотолщинность покрытия. Часть деталей штатива выполнена из

диэлектрических материалов. Этим обеспечивается непосредственная подача напряжения на электроды.

Штативы для лазерных и электронных источников света предназначены для расширения возможностей широко применяемых штативов, которые входят в состав спектральных приборов, и позволяют определять элементный состав металлов и сплавов, толщину и разнотолщинность покрытий на деталях разных форм и размеров, а также различных жидких объектов. Они располагаются отдельно от обычных штативов, используют все виды электрических разрядов от генераторов и источников лазерного излучения. Перестройка приборов с одного вида источника возбуждения спектра на другой осуществляется просто и наглядно. В источниках используются современные детали и блоки, обеспечивающие возможность продольного и вращательного перемещения исследуемых изделий и позволяющие контролировать проточную жидкость. На рис. 3.2 представлены два вида штативов, что позволяет определить, какой из них выгодно применять при решении заданной спектроаналитической задачи [24].

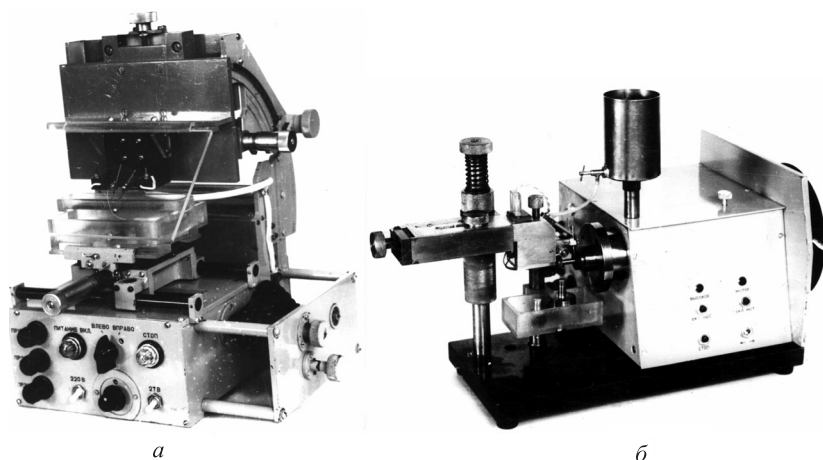


Рис. 3.2. Штативы для эмиссионного спектрального анализа твердых, жидких (а) и порошковых (б) проб

Основные органы управления размещены на лицевой панели штатива. На боковых стенках прибора имеются клеммы подключения секундомера и заземляющего провода, рычаг муфты сцепления, позволяющий отключать редуктор от винта, и барашек ручного перемещения каретки. Для установки электродержателя под определенным углом к образцу служат стопорный винт на правой стороне прибора и градусная шкала на левой. Штатив прошел всесторонние испытания и показал хорошие результаты.

3.2. Приставки к штативам для контроля толщины и элементного состава покрытий на продолговатых изделиях

Для расширения возможностей прилагаемых к спектрографам штативов разработаны довольно простые приставки к ним. Они предназначены для проведения спектрального контроля толщины и элементного состава покрытий на проволоке, стержнях, трубах, стекловолокне, фольговых материалов разного профиля путем протяжки их в плазме электрического разряда между двух электродов [25].

Приставка, схема которой представлена на рис. 3.3, состоит из основания, на котором монтируется механизм, состоящий из электродвигателя с редуктором 1, цепной 2 и ременной 3 передач, захватов 4 для крепления исследуемого образца 5, концевых микровыключателей 6, выносного блока управления 7 и электродов 8. Приставка крепится к нижнему электроду штатива, например УШТ-4. Положение концевых микровыключателей может регулироваться в зависимости от длины исследуемого образца. Блок управления позволяет при запуске и остановке протяжки синхронно включать и выключать электрический разряд на источнике света для спектрального анализа, например ИВС-29, и регулировать скорость протяжки.

При контроле покрытий на проволоке или металлокорде последние протягиваются непосредственно через дуговой разряд, получаемый от источника возбуждения спектров. При исследовании

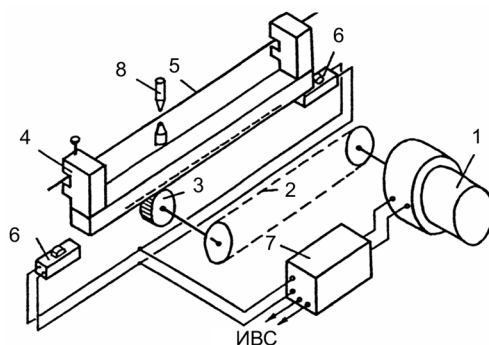


Рис. 3.3. Схема приставки для протяжки образцов: 1 – электродвигатель с редуктором; 2 – цепная передача; 3 – реечная передача; 4 – захваты; 5 – исследуемый образец; 6 – концевые микровыключатели; 7 – блок управления; 8 – электроды

покрытий на продолговатых металлических образцах в виде полос, нижним электродом является сама подложка образца, а верхний электрод устанавливается с определенным зазором над покрытием. В случае исследования металлических покрытий на неорганических диэлектрических материалах нижним электродом являются захваты приспособления, плотно соединенные с покрытием с обеих сторон образца, а верхний электрод устанавливается аналогично предыдущему приему. При протяжке исследуемого образца происходит выгорание покрытия вдоль заданного направления. Для получения спектров используется стандартное спектральное оборудование. Испытание приставки и разработка спектральной методики проводились на стальной кордовой проволоке с латунным покрытием и медной проволоке с серебряным покрытием.

В качестве примера на рис. 3.4 приводятся градуировочные графики с применением данной приставки. В качестве эталонов использовались данные, полученные прямым измерением толщины на косом срезе проволоки, а элементный состав определялся с помощью химического анализа. Применялись также титаноникелевые и титанопалладиевые покрытия толщиной 0,4–0,5 мкм. Точность толщин покрытий 10–12%, элементный состав 3,0–4,5%.

На рис. 3.5 представлены кинематическая (а) и электрическая (б) блок-схемы другого образца приставки. Она наряду с возможностями приведенной выше приставки позволяет регистрировать изменяющуюся во времени интенсивность спектральных линий. Кроме того, одним из электродов может служить само покрытие.

Легкосъемная приставка устанавливается в штативе в держателе нижнего электрода. На основании приспособления смонтированы электродвигатель 1 (приводящий в движение винтовую пару 2, посредством которой осуществляется протяжка пробы рабочим органом 3), а также система управления 4 с электромагнитом 5.

Запуск приспособления осуществляется нажатием кнопки «Пуск». При этом одновременно срабатывает механизм перемещения и включается посредством реле Р1 генератор дуги или искры. При достижении подвижной системы крайнего положения срабатывает концевой переключатель ВК2 и посредством реле Р2 производится реверс электродвигателя и включение

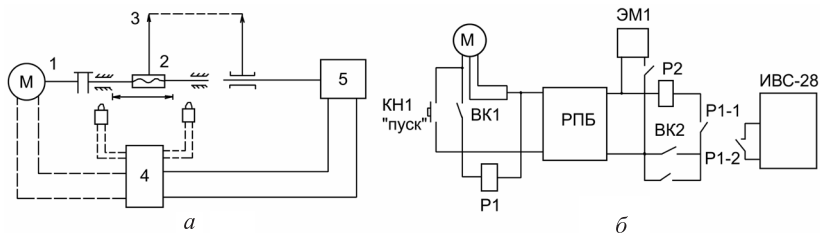


Рис. 3.5. Кинематическая блок-схема: а – 1 – электродвигатель; 2 – винтовая пара; 3 – рабочий орган; 4 – система управления; 5 – электромагнит и электрическая блок-схема (б) приспособления для контроля покрытий на металлокорде

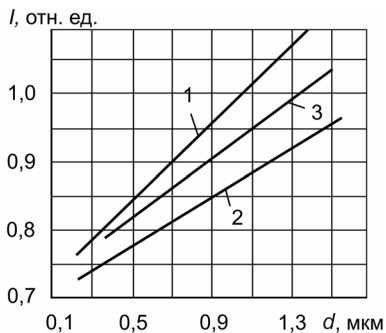


Рис. 3.4. Градуировочные графики для контроля толщины покрытий Cu I 322,74 нм (1), Zn I 334,56 нм (2), Ag I 328,07 нм (3)

электромагнита поворотного механизма, поворачивающего образец на 90° относительно оси.

Приставки прошли всесторонние испытания и признаны полезными для решения ряда аналитических задач спектрального анализа.

3.3. Приспособления для формообразования торцов электродов при спектральном анализе

Известно, что форма и качество заточки торцов электродов существенно влияют на чувствительность и точность эмиссионного спектрального анализа, на локальность поражения образца, на протекание металлургических процессов в зоне действия разряда [26, 27]. Поэтому разработка приспособлений, обеспечивающих воспроизводимость формы электродов для решения различных спектрально-аналитических задач и внедрение их в практику спектральных лабораторий имеют важное значение для дальнейшего расширенного применения и совершенствования эмиссионного спектрального анализа. Рассмотрим некоторые образцы заточных устройств, используемых в практике спектральных лабораторий.

Универсальный заточный станок УЗС-3 применяется для высококачественной заточки и переточки угольных и металлических электродов. На рис. 3.6 представлен общий вид станка.

Станок УЗС-3 выполнен малогабаритным ($744 \times 435 \times 358$ мм, масса 7 кг), настольного типа, собран на литой станине, в нижней части которой установлен электродвигатель мощностью 180 Вт, питаемый от трехфазной сети 220/380 В [27]. Шпиндель станка совершает 5000 об/мин для обеспечения ускоренной высококачественной обработки электродов. Имеются быстросъемные устройства для заточки металлических и угольных электродов, приводимые в действие от одного шпинделя и используемые поочередно.

Устройство для заточки металлических электродов позволяет затачивать и перетачивать электроды, пробы и эталоны в виде стержней круглого сечения диаметром 6–10 мм, длиной

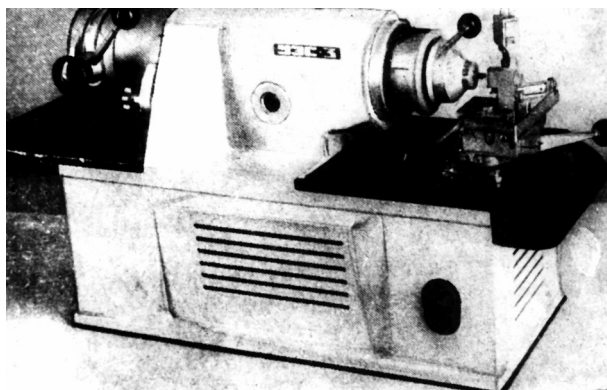


Рис. 3.6. Универсальный заточной станок УЗС-3

25–180 мм из различных металлов (медь, алюминий, никель, железо, титан, вольфрам, цинк и их сплавы) на конус 9 ± 30 с сопряженной сферой радиусом $0,4 \pm 0,05$ мм. Малая погрешность автоматического совмещения электрода и осью вращения шпинделя (0,05 мм) обеспечивает точную и быструю установку электрода в держателях штативов. Для заточки угольных электродов диаметром 5,5–6,5 мм и длиной 35–200 мм используется самоцентрирующийся кулачковый патрон. Для устранения попадания в помещение угольной пыли заточка производится в закрытой камере емкостью 1,5 л, образованной корпусом, патроном и станиной станка.

В зависимости от формы затачиваемых электродов применяется один из трех быстросъемных резцедержателей. Их конструкция обеспечивает точную установку каждого из резцов на заданные размеры обточки. Для получения электродов в форме «рюмки» применяется специальный резцедержатель с поворотным резцом, взаимодействующим с патроном при обточке шейки рюмки.

Погрешность установки заданных размеров обточки угольных электродов не превышает $\pm 0,025$ мм. Для электродов марки С-3 стойкость резцов из сплава ВК-4 составляет 3500–4000 переточек. При этом изменение геометрических размеров электро-

дов не превышает 0,02 мм, т. е. электроды в серии затачиваются по первому классу точности. Возможно изготовление электродов с весьма тонкими стенками (0,15–0,20 мм). Заточка таких электродов может производиться только свежезаточенными резцами и сверлами при стойкости 250–350 заточек. Стабильность установленного припуска под обточку составляет $\pm 0,2$ мм. Чистота обработанной поверхности достаточно высокая (класс 5–6). Возможна заточка весьма тонких электродов диаметром до 0,4–0,5 мм и длиной 10–15 мм для локального анализа.

Класс чистоты поверхности сферической части медных, алюминевых и железных электродов при обточке резцом, смазанным спиртом или керосином, составляет 6–7-й класс и может быть улучшен обкаткой полированным шариком до 8–9-го. Полировка рабочей части электродов повышает точность анализа и значительно уменьшает их окисление при длительном хранении.

Не вызывает сомнения, что описанный универсальный станок УЗС-3 представляет собой большую ценность для научных и производственных лабораторий, использующих методы эмиссионного спектрального анализа. Однако его приобретение связано с определенными трудностями и в ряде случаев нецелесообразно, особенно там, где не производится больших количеств анализов.

В связи с этим разработаны относительно простые приспособления, позволяющие также реализовать высокую воспроизводимость различной формы торцов электродов при соблюдении высокой чистоты поверхности.

Упрощенные приспособления для формообразования торцов электродов. На рис. 3.7 представлены относительно простые приспособления, позволяющие реализовывать высокую воспроизводимость различной формы торцов электродов при соблюдении высокого класса чистоты поверхности. В комплект приспособлений входят миниатюрный токарно-шлифовальный станок с насадками для заточки металлических электродов и несложные устройства для заточки и переточки угольных и металлических электродов. Все это установлено на основании, которым служит швеллер № 24 длиной 1000 мм.

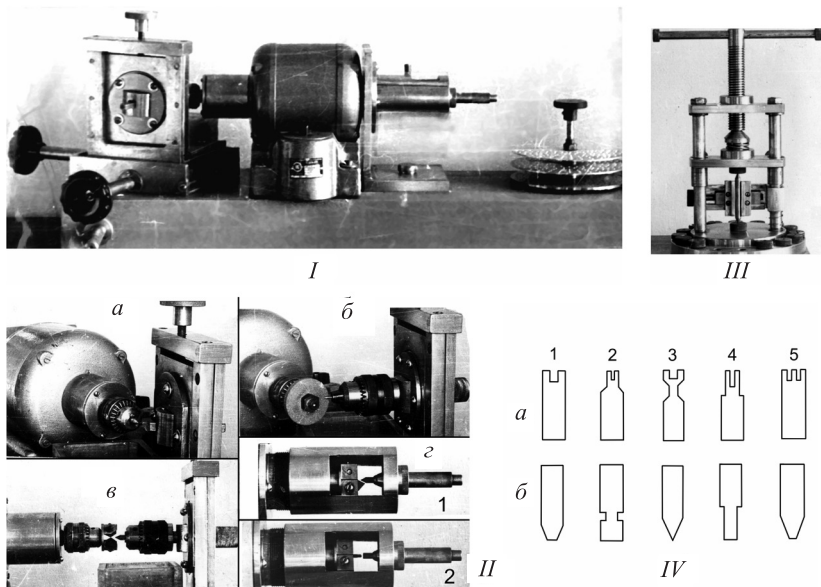


Рис. 3.7. Общий вид двухскоростного станка для формообразования торцов угольных и металлических электродов (*I*), устройства для заточки металлических электродов (*II*) резцом (*a*), шлифовальным кругом (*б*), фрезой (*в*) и для заточки угольных электродов (*з*), резцом и сверлом (соответственно *1*, *2*). Винтовой пресс для обжима торцов металлических электродов со сменными матрицами (*III*) и формы заточки угольных электродов (*IV*) (*a* – нижние электроды, *б* – верхние; *1-3* – для определения труднолетучих элементов, *4, 5* – легколетучих)

Применен двухсторонний асинхронный двигатель модели 670 (150 Вт, 1320–2700 об/мин) [28, 29].

Станок для заточки металлических электродов позволяет затачивать и перетачивать электроды, эталоны, пробы цилиндрической формы диаметром от 0,3 до 9 мм, длиной 10–100 мм из различных металлов и сплавов на конус, усеченный конус, плоскость и т. д. Станок имеет продольную и поперечную подачи, установочное движение в вертикальной плоскости для совмещения режущей кромки резца с осью электрода. В комплект станка входят два сменных блока. Блок с резцом служит для заточки электродов точением, блок с самоцентрирующим патроном –

для обработки шлифованием и фрезерованием. При точении заготовка диаметром 4–9 мм закрепляется в патроне, установленном на валу двигателя, и обтачивается при его вращении резцом. При шлифовании электрод-заготовка диаметром 0,3–9,0 мм закрепляется в патроне сменного блока и вращением рукоятки продольной подачи подается на вращающийся шлифовальный круг размером 50 × 6 мм с одновременным проворачиванием электрода вокруг своей оси. При фрезеровании оси электрода и вала двигателя совмещаются и электрод диаметром 4–9 мм подается на вращающуюся фрезу.

Общее время заточки и переточки металлических электродов составляет 15–20 с. Резец из сплава Т15К6 выдерживает до 3000 заточек. Высокая воспроизводимость формы торцов металлических электродов достигается применением винтового пресса с матрицами высокой точности. Устройство для заточки угольных электродов позволяет затачивать и перетачивать угольные электроды диаметром 5,5–6,5 мм, длиной 10–140 мм на «конус», «сферу», «рюмку», «плоскость», «стакан».

Электрод-заготовка закрепляется в цанговом зажиме и по направляющей подается на вращающийся режущий инструмент, установленный в специальном патроне. Используются сменные резцы из инструментальной стали и сверла диаметром 0,5–6,0 мм. При заточке электродов на «стакан» и «рюмку» с заданными толщиной стенок (до 0,2 мм) и диаметром отверстия могут одновременно использоваться сверло и специальный резец. Для устранения попадания в помещение угольной пыли заточка производится в закрытой камере, образованной стенкой электродвигателя, корпусом устройства и направляющей цангового зажима. Угольная пыль через отверстие в корпусе сыпается в сборник пыли емкостью 0,75 л, установленный под режущим инструментом. В верхней части корпуса имеется смотровое окно из оргстекла для наблюдения за процессом резания. Быстрая смена режущего инструмента достигается выдвиганием корпуса по направляющей. Общее время заточки и переточки угольных электродов составляет 5–7 с. Высокое качество поверхности и воспроизводимости формы торцов угольных элект-

тродов достигается применением высококачественного режущего инструмента.

В комплект приспособлений входит также винтовой пресс с матрицами для финишной обработки рабочих торцов металлических электродов методом пластической деформации. Конструкция прессы достаточно простая. Он состоит из основания, двух стоек, двух поперечин, силового винта и 16 сменных матриц. На одной из стоек крепится поворотное устройство, предназначенное для предотвращения изгиба электрода при пластической обработке.

Электрод, предварительно заточенный (допускается и грубо) на конус с обоих торцов, устанавливается между верхней и нижней матрицами прессы. Силовым винтом осуществляется давление на верхнюю матрицу. Форма торцов электрода копирует форму матриц высокой точности (конус, усеченный конус, полусфера, лунка). Нижняя матрица закреплена на основании, подпружиненная верхняя установлена в подвижном блоке, который можно передвигать по направляющим и устанавливать на разном расстоянии от нижней матрицы. Это дает возможность обжимать электроды разной длины. Применение специального зажима, предохраняющего электрод от прогиба, позволяет обрабатывать электроды диаметром 1–9 мм и длиной 20–100 мм. Шероховатость поверхности торцов электродов после обжима Ra 0,04–0,02.

Модифицированные электроды для эмиссионного спектрального анализа порошковых проб. Для снижения предела обнаружения количеств контролируемых элементов и повышения точности анализа используются модифицированные электроды, снижающие теплоотвод из зоны воздействия разряда и тем самым увеличивающие температуру пробы.

Рассмотрим еще два других вида. Конструктивно первый выполнен в виде двух цилиндров с обоих концов электрода. Верхний служит для помещения пробы, нижний для уменьшения теплоотвода. Варьируя размер диаметров и глубину цилиндров, а также величину непроточенного электрода между цилиндрами (перемычка), подбирают наиболее оптимальные ана-

литические режимы анализа. Второй, имеющий в торце электрода два коаксиальных цилиндра с тонкой перегородкой между ними, тоже уменьшает теплоотвод. Для еще большего уменьшения теплоотвода делается проточка электрода, аналогично заточке на «рюмку». На рис. 3.8 представлены два последних вида модифицированных электродов. Приведем некоторые данные по их практическому применению.

Электроды вида *a* используются при определении широкого круга примесных элементов (Fe, Cu, Cr, Co, Mn и др.) в высокочистом свинце и его окиси. Цилиндр для размещения пробы имел диаметр и высоту 4 мм, для снижения теплоотвода 2,5 и 30 мм соответственно. Непроточенное расстояние между ними составляло 1 мм. Применение таких электродов обеспечивает ускоренное парообразование навески увеличенной массы, что позволяет снизить предел обнаружения определяемых примесей в 4–5 раз (до уровня 10^{-5} – 10^{-6} мас.%) по сравнению с одним цилиндром. Такой электрод использовался также при анализе сухих остатков, полученных при концентрировании микропримесей в пробах природных и сточных вод с использованием дистилляции в виде выпаривания. Он обеспечивает достижение

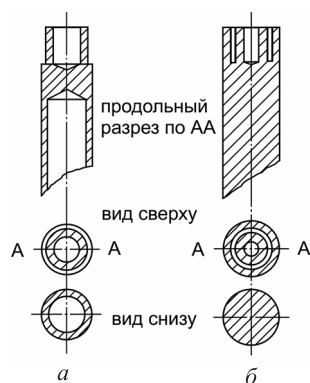


Рис. 3.8. Двухцилиндрический электрод, цилиндры один под другим (*a*) и двухцилиндрический коаксиальный электрод (*б*)

более низких пределов обнаружения и позволяет получить хорошую гомологичность в поведении элементов на стадии парообразования, что приводит к снижению влияния состава на величину аналитического сигнала.

Электрод типа *б* используется при определении железа, хрома, марганца и кремния в шихте алюмоокисной керамики при их содержании от 0,01 до 3 мас.%. Проба вводилась во внутренний цилиндр, а буферизирующая добавка (смесь графитового порошка, содержащая 3% окиси галлия), в которую предварительно был введен внутренний стандарт (Pd 0,02%), – в бо-

ковой цилиндр, образованный круговой проточкой. Пробы не подвергались предварительной подготовке (разбавление буферной смесью и введение внутреннего стандарта), что сокращало продолжительность анализа. Угловой коэффициент гравировочного графика увеличивается при этом в 1,3 раза по сравнению с использованием одного цилиндрического электрода, что приводит к снижению величины случайной ошибки. Этот электрод применяется также при анализе гальваношлаков металлургического производства сапропелей.

Полученные результаты имеют хорошую сходимость с данными атомно-абсорбционного анализа, их расхождение не превышает погрешности самих методов.

3.4. Подготовка проб ограниченной массы к эмиссионному спектральному анализу

В практике спектрального анализа, если исследуемый образец можно установить в штатив спектрального прибора, то он непосредственно обрабатывается электрическими разрядами и излучение плазмы подается на спектрограф для последующего анализа. При этом отбор материала образца и возбуждение спектра совмещены в пространстве и времени, а функции пробоотбора для анализа выполняет сам источник света. В ряде случаев, особенно если детали больших размеров, разной конструкции, находятся далеко от лаборатории, контроль их элементного состава лучше проводить в два приема. Сначала отбирают материал в виде ограниченной массы на нейтральный электрод, затем отобранное вещество подвергают спектрально-аналитическим исследованиям для установления зависимости интенсивности спектральной линии элемента от его концентрации.

В этом случае подготовка проб к анализу ограниченной массы осуществляется разными методами. Например, при механическом способе проба отделяется от массивного образца посредством режущего инструмента (сверла, резцы, зубила), при химическом и электродисперсионном проба растворяется в результате химических реакций и под действием электрического разряда

в жидкости соответственно. Электродисперсионный способ основан на распылении материала под действием электрического разряда при периодическом контакте подвижного электрода с веществом. Получается мелкодисперсный порошок из любых проводящих материалов независимо от их твердости и других физико-химических свойств.

Подготовленная таким образом проба ограниченной массы (металл, порошок) помещается на нейтральный электрод и подвергается спектральному анализу.

Несмотря на очевидность эффективности этих методов, они не нашли широкого применения в спектрально-аналитической практике. Более перспективны способы отбора проб непосредственно на нейтральный электрод.

Дозировка проб капельным методом. При анализе жидкие пробы дозируются каплями на электроды, имеющие на торцах углубления в виде лунок. Анализируемый раствор через капилляр в виде капель поочередно наносится на электроды, установленные в держателях. При использовании угольных электродов лунки промазываются клеем или раствором сахарозы, что устраняет просачивание пробы в поры электрода. Материалы, используемые для пропитки, не должны содержать контролируемых в пробе элементов. После сушки электродов инфракрасным излучением от лампы или на плитке для прочного закрепления сухого остатка наносится несколько капель 5%-ного раствора сахарозы, после чего проводится окончательная сушка с последующим спектральным анализом контролируемого материала.

На рис. 3.9 показана в разрезе одна из форм угольного электрода. Такая же форма может быть и у металлических электродов. В качестве подставных электродов рекомендуется применять угольные или металлические электроды, заточенные на конус, полусферу или усеченный конус. Применяемые электроды не должны содержать контролируемых элементов.

На этом же рисунке представлены приспособления, используемые для приготовления проб к анализу. Естественно, при большом количестве анализов применяется современное более

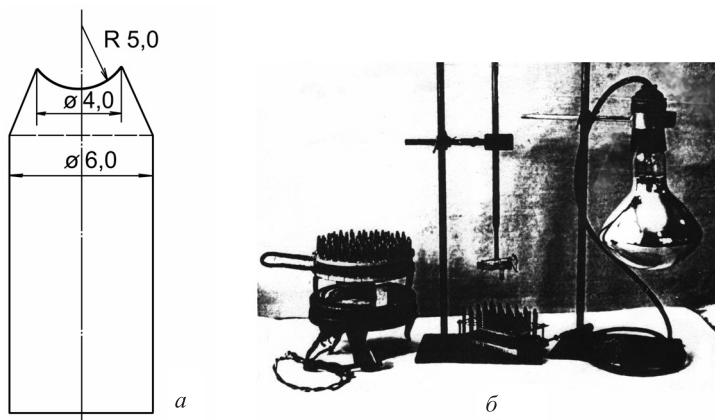


Рис. 3.9. Продольное сечение электродов для сжигания дозированных проб (а) и приспособления для приготовления жидких проб к анализу (б)

точное оборудование, позволяющее повысить точность подготовки пробы и автоматизировать как подготовку электродов, так и формирование проб к анализу. Хорошие результаты показывают промышленные дозаторы, например дозатор Ленпипет.

На электроды вместо жидких проб можно наносить дозированное количество порошкообразных материалов и закреплять их аналогично клею или раствором сахарозы.

Отбор пробы электрическим разрядом при фиксированных электродах. В этом способе используется электроперенос вещества с контролируемого образца на подставной электрод при заданном электроразрядном промежутке размером 1,0–2,5 мм. Разряд происходит или непосредственно в виде электрического пробоя воздушного промежутка, или путем маломощного высоковольтного иницирующего разряда, создающегося в промежутке, на который накладывается более мощный низковольтный разряд.

В этом случае выгодно использовать электрические разряды от генераторов, применяемые в спектральном анализе: дуга и искра переменного тока, униполярные разряды и др. Мощность разрядов должна быть значительно ниже применяемой

в обычных режимах спектрального анализа. Хорошие результаты дают также высокочастотные и тлеющие разряды. Плазма самих разрядов при отборе вещества практически не пригодна для спектроаналитических целей. Перспективно также использовать ограничительные шайбы, позволяющие осуществлять локализацию разряда. В этом случае перенос вещества происходит со строго ограниченной площади и его состав практически соответствует элементному составу образца. Перенос вещества при фиксированных электродах осуществляется пароструйным истечением паров с выбросом факелов, а также конвекцией, диффузией, переносом заряженных частиц электрическим полем, подобным катодному распылению.

Материал подставного электрода не должен содержать искомым элементов пробы. Наиболее распространенными являются медные электроды, реже используются алюминиевые, графитовые, вольфрамовые и другие. Форма заточки торцов электродов может быть конической, на усеченный конус, полусферической с различным радиусом кривизны. Физико-химическая структура и внешний вид продуктов переноса определяются свойствами разряда, природой переносимого вещества и внешней средой. Так, например, в дуге переменного тока переносимый материал состоит из мелкодисперсионных окислов, прочно связанных с подставным электродом. Присутствует также и металлическая фаза в виде застывших микрокапель расплавленного металла. В спектре продуктов переноса соотношение интенсивностей спектральных линий такое же, как в спектре самого материала покрытия. Интенсивность же линий значительно ниже. Состав продуктов переноса может и не соответствовать исходному материалу, но это поддается корректировке при соответствующем проведении анализа. После завершения пробоотбора электрод с перенесенным материалом устанавливается в штатив и проводится его спектральный анализ.

Контактно-электроразрядный отбор пробы. Результаты фундаментальных исследований физики и техники контактно-искрового отбора пробы изложены в монографии К. И. Таганова [30]. Метод основан на переносе вещества с исследуемого образ-

ца на подвижный вспомогательный электрод под действием электрического разряда в момент контакта электрода с пробой или при небольшом разрядном промежутке, определяемом величиной поданного напряжения, при котором происходит его пробой. В этом случае контакт электрода с образцом отсутствует. Данный метод нашел широкое применение на практике. Он может использоваться как в лабораториях, так и в цеховых и полевых условиях. Метод позволяет производить локальный отбор пробы в труднодоступных местах деталей, в отверстиях, в полостях, в областях сложной поверхностной формы и т. д.

Количество перенесенного вещества зависит от рода электрического разряда и энергии, реализуемой при контакте электрода с образцом, формы и материала контактного электрода, его полярности, физико-химических свойств контролируемого материала, частоты и количества контактных разрядов, среды, в которой происходит разряд, и целого ряда других факторов.

Масса перенесенного вещества контролируется, как правило, методами эмиссионного спектрального анализа. В связи с этим при большом количестве анализов предварительно проводится подбор условий (режимов) контактного переноса вещества, при котором количество и состав его удовлетворяют получению качественных результатов спектрального анализа.

В качестве материала контактирующего электрода можно рекомендовать медь. Кроме меди используются и другие материалы, например никель, алюминий, железо. Форма заточки торца электрода наилучшая (на полусферу) с допустимо высоким радиусом кривизны для получения более однородного электрического поля между электродом и поверхностью образца. Следует также учитывать, что при увеличении числа контактов наблюдается тенденция к насыщению массы перенесенного материала. Это наиболее ярко выражено у легкоплавких и эрозионно устойчивых металлов и сплавов.

Для осуществления электропереноса вещества используются различные по конструкции пробоотборники.

Универсальный пробоотборник. Предназначен для решения разнообразных спектрально-аналитических задач с элек-

троразрядным отбором пробы для анализа. Общий вид, и кинематическая схемы представлены на рис. 3.10.

Пробоотборник позволяет производить отбор пробы в трех вариантах, используемых в спектрально-аналитической практике. Электрод, на который переносится вещество, периодически контактирует с исследуемым образцом; электрод фиксируется, электроразрядный промежуток между электродом и образцом устанавливается размером, при котором происходит его электрический пробой; электрод фиксируется над образцом с зазором до 1 мм, и разряд инициируется маломощным высоковольтным импульсом.

В приборе имеются два блока питания. Один обеспечивает питание электроразрядного устройства для отбора пробы, второй – электромагнита и схемы управления. Пробоотбор производится при постоянном напряжении 30–150 В и максимальном токе 0,5 А. Предусмотрена смена полярности электрода, на который переносится материал пробы. При необходимости мощность разряда может легко изменяться в сторону уменьшения или увеличения. В случае, когда отбор пробы производится на фиксированные электроды, используются высоковольтный иницирующий импульс и более мощные низковольтные разряды переменного или постоянного тока. Диаметр минимальной зоны

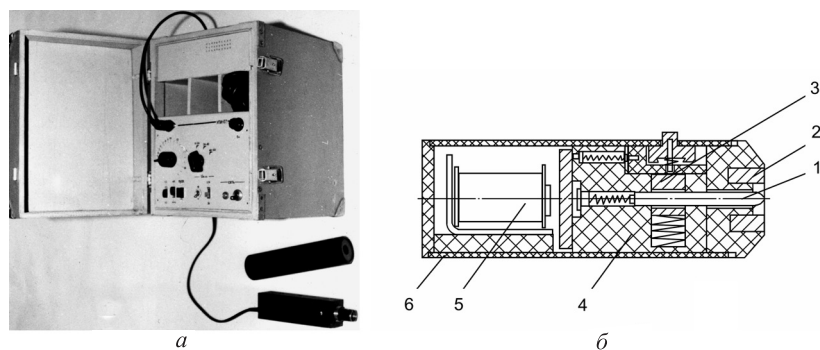


Рис. 3.10. Общий вид инструментального пробоотборника для эмиссионного спектрального анализа (а) и кинематическая (б) схема пробоотборника: 1, 2 – электроды; 3 – механизм зажима электрода; 4 – подвижный узел; 5 – электромагнит; б – корпус

поражения образца разрядом – 0,3–0,5 мм. На электромагнит и счетчик импульсов подается напряжение в виде прямоугольных импульсов частотой 0,5; 1,5 и 3,0 Гц. Работа прибора осуществляется в ручном или автоматических режимах. Амплитуда перемещения электрода зависит от режима отбора проб. Входящие в комплект приспособления позволяют производить отбор вещества с металлических образцов различной конструкции (внутренние и внешние цилиндрические и сферические поверхности, стенки глухих и сквозных отверстий, пазов, выточек и т. д.). Головка пробоотборника может входить в контакт с анализируемым образцом вручную или посредством магнита. Предусмотрена также установка ее в штативе. Применение дополнительных простейших приспособлений позволяет проводить отбор пробы с линейных участков. Образец в этом случае перемещается в плоскости по заданной траектории. Пробоотборник прошел лабораторные испытания и может широко применяться при контроле металлов, сплавов, элементного состава и толщины металлических покрытий на подложках из проводящих и диэлектрических материалов и др.

Пробоотборник упрощенной конструкции. В практике спектрального анализа не всегда целесообразно использовать универсальный, достаточно сложный по конструкции и дорогой по цене пробоотборник. Вполне достаточно во многих случаях самостоятельно изготавливать и применять пробоотборник более простой конструкции, например пробоотборник с электромагнитным устройством, простейшая схема которого представлена на рис. 3.11.

Напряжение подается на исследуемый образец и подвижный электрод пробоотборника. При периодическом их замыкании и размыкании происходит электроперенос исследуемого образца на подвижный электрод, который в дальнейшем подвергается анализу известными методами спектрального анализа. Прибор отличается высокими надежностью, универсальностью и безопасностью в работе. Его рекомендуется использовать в заводских и научно-исследовательских спектральных лабораториях.

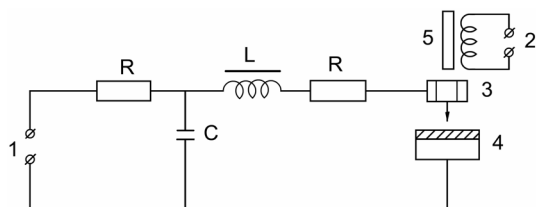


Рис. 3.11. Принципиальная электрическая схема контактно-искрового пробоотборника: 1, 2 – источники тока для питания разрядного контура (L , R , C) и электромагнита соответственно; 3 – подставной подвижной электрод; 4 – анализируемое покрытие (образец); 5 – электромагнит

Краткие технические характеристики прибора: напряжение питания 220/50 В/Гц; время непрерывной работы до 45 мин; габариты 35 × 170 × 45 мм; масса до 2,5 кг. Прибор рассчитан на работу в интервале положительных температур 20–35 °С при относительной влажности воздуха до 85%. Конструктивно он выполнен в виде двух блоков – питания и пробоотборника.

Контактно-ультразвуковой отбор пробы. Аналогичным в известной мере электроразрядному способу является контактно-ультразвуковой отбор пробы. Этот метод основан на принципе расплавления металлов и сплавов под действием энергии ультразвука. Ультразвуковое поле создается в области контакта подставного электрода с веществом. Весьма важно установить момент отвода (отрыва) подставного электрода от образца (момент должен предшествовать сварке). В этом состоит основное затруднение для широкого применения способа в практике спектрального анализа. Для хорошей воспроизводимости дозировки необходимо подбирать материал подставного электрода и мощность ультразвукового поля. Состав продуктов переноса полностью соответствует составу исходного материала, что является большим преимуществом данного метода. Для осуществления контактно-ультразвукового отбора пробы используются приспособления, аналогичные тем, которые применяются при контактно-искровом отборе. В качестве ультразвуковых генераторов могут использоваться промышленные образцы типа «Байкал-2», УЗТ-3.05.У и др. В настоящее время метод не получил

широкого применения ввиду сложности и во многих случаях нецелесообразности приобретения ультразвуковых генераторов непосредственно для отбора пробы [31].

Рассмотрев описанные выше способы отбора проб, можно сделать следующие выводы. Наиболее эффективным с научной и практической точки зрения является контактно-электроэрозивный метод. Для успешного его применения необходимо иметь в виду следующее. Количество перенесенного вещества зависит от полярности контролируемого образца и подставного электрода. Для этого необходимо провести несколько контрольных проб для определения оптимальных условий. При выборе материала подставного электрода нужно руководствоваться следующими требованиями: спектральные линии электрода не должны накладываться на аналитические линии продуктов переноса; эрозионные свойства электрода должны обеспечивать перенос на него большинства металлов и сплавов и удержание продуктов переноса на нем; материал электрода должен быть недефицитен и легко подвергаться механической обработке (наиболее перспективная форма заточки электрода – на полусферу); процесс отбора пробы завершается быстрее у легкоплавких и менее эрозионно устойчивых металлов.

Лазерный отбор пробы. Применение лазеров для отбора вещества из образца имеет преимущество по сравнению с другими известными способами. Лазеры позволяют производить отбор пробы любых материалов с высокой локальностью, которую сложно получить с помощью электрических разрядов. Количество продуктов эрозии при воздействии лазерного излучения на образец зависит от мощности излучения, характера лазерного излучения, его фокусировки, теплофизических свойств материалов. Варьируя условия отбора пробы, можно получать заданную величину продуктов эрозии и их фазовый состав. Химический состав вещества при лазерном воздействии практически идентичен составу исследуемого образца. В некоторых случаях наблюдается избирательное поступление отдельных элементов. Однако эта избирательность при лазерном воздействии проявляется в значительно меньшей мере, чем под действием электрических

разрядов. Лазерный отбор вещества может производиться на прозрачную пластинку (пленку), на один или два угольных (металлических) электрода, в угольные, стеклянные, керамические (и из других материалов) трубочки. На рис. 3.12 представлены варианты таких способов отбора пробы на примере контроля элементного состава и толщины покрытий [32, 33].

Имеются также и другие приемы отбора вещества, например используются угольные электроды с отверстиями разной геометрии, составные цилиндры из тонких шайб, небольшие объемы прозрачной жидкости для поглощения продуктов эрозии и т. д. Применение того или иного способа определяется конкретными требованиями к анализу.

При отборе на прозрачную пластину, пленку (кварц, сапфир, лавсан и т. д.) последние устанавливаются на таком расстоянии от покрытия, при котором не происходит их разрушение лазерным излучением. Толщина пластины составляет 0,2–0,5 мм. Продукты лазерной эрозии оседают в виде кольца значительно большего диаметра, чем диаметр фокального пятна лазерного луча. При воздействии лазерного излучения на покрытие имеет место пространственная, временная и фазовая неоднородность продуктов лазерной эрозии. Поэтому для эффективного отбора пробы с данного покрытия желательно знать эти особенности. Весьма полезно для отбора пробы сфотографировать суммарное свечение лазерной плазмы, получить следограммы, проанализировать распределение продуктов лазерной эрозии на прозрачной

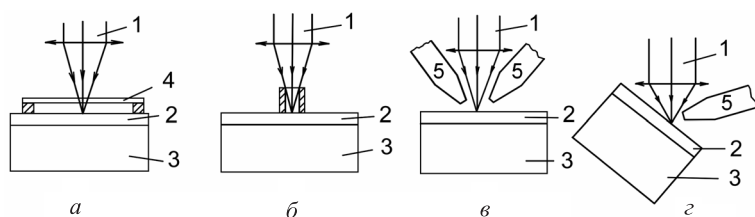


Рис. 3.12. Схемы лазерного отбора вещества для анализа покрытий: *а* – на прозрачную пластину; *б* – в цилиндр; *в* – на два электрода; *г* – на один электрод (*1* – лазерное излучение; *2* – покрытие; *3* – подложка; *4* – прозрачная пластина; *5* – электроды)

пластине, устанавливаемой перпендикулярно лучу. Это позволит определить условия наиболее эффективного отбора продуктов световой эрозии. Электроды следует устанавливать в непосредственной близости от зоны поражения под углом, соответствующим направлению максимального выброса вещества. Отобранные продукты эрозии подвергаются спектральному анализу.

Применяются способы непосредственного контроля вещества с прозрачной пластины, цилиндра, угольных и металлических электродов, устанавливаемых в штативах электрических источников света для спектрального анализа. В ряде случаев вещество снимается путем растворения, скобления, фильтрации и помещается в угольный электрод, заточенный на «стакан» или «лунку», которые предварительно смазывают клеем, раствором сахарозы или другими веществами, препятствующими глубокому проникновению анализируемого раствора в поры угольного электрода. Высушенный остаток на электроде желательно также закрепить клеем, используемым для пропитки электрода. Для непосредственного анализа отобранного на прозрачную пластинку вещества можно использовать «скользящую» искру или импульсный разряд.

Использовать спектры собственного излучения лазерной плазмы при разрушении детали (при отборе пробы) не всегда целесообразно. Большинство чувствительных спектральных линий отличается от линий спектров плазмы дуговых и искровых разрядов значительным уширением и реабсорбцией спектральных линий, а также наличием интенсивного сплошного фона. Правда, при спектральных режимах генерации, например короткой длительности импульсов, пониженном давлении окружающей атмосферы, удастся повысить интенсивность спектральных линий и качество спектра в целом.

Например, при отборе пробы с покрытия необходимо добиваться его разрушения на полную толщину. Для этого могут использоваться одиночные лазерные импульсы, серии последовательно следующих импульсов, а также непрерывное лазерное излучение. Благодаря тому что лазерное излучение обладает высокой монохроматичностью, достигается локальность поражения

покрытия величиной от единиц до десятков микрометров. При анализе с высокой локальностью отбор вещества может осуществляться многократно на соседних участках с тем, чтобы количество напыленного вещества превышало предел абсолютной чувствительности применяемого спектрального способа.

Таким образом, при спектральном контроле покрытий, металлов, сплавов и других материалов с лазерным отбором пробы, так же как и при электроразрядном, предполагается проведение двух последовательных операций: отбор вещества и возбуждение его спектра в электрических разрядах.

Лазерный отбор пробы сокращает время формирования заданного количества вещества, необходимого для анализа, и уменьшает влияние состава пробы на результаты анализа. Это четко проявляется, например, при количественном контроле цинка в двойных медно-цинковых сплавах и кремнистых латунях, в которых существенно проявляется взаимное влияние элементов.

В случае анализа с лазерным отбором пробы для понижения предела обнаружения элементов можно применять «носители», большинство из которых представляют собой соли щелочных металлов. Например, использование в качестве носителя хлористого натрия позволяет увеличить интенсивность спектральных линий ряда элементов от 2 до 10 раз.

Для полноты описания преимуществ и недостатков лазерного отбора проб производится сравнение лазерного отбора пробы с контактно-искровым. Установлено, что при отборе пробы количество продуктов лазерного переноса растет пропорционально числу импульсов, при контактно-искровом – более медленно.

Изменяя параметры лазерных импульсов, можно легко варьировать условия отбора пробы, в то время как при контактно-искровом способе в случае большого числа контактов влияние режима отбора нивелируется. При лазерном отборе количество пробы практически не зависит от материала подложки, а при контактно-искровом существенно меняется. При лазерном способе возможен отбор пробы с неэлектропроводных материалов, что невозможно при контактно-искровом.

При контактно-искровом отборе наблюдается избирательность отдельных компонентов сложных сплавов, что приводит к систематическим ошибкам анализа. При лазерном отборе состав продуктов переноса идентичен составу анализируемого образца, поэтому в целом точность спектрального анализа с лазерным отбором пробы выше, чем с контактно-искровым. Чувствительность и скорость в обоих случаях соизмеримы. Продукты лазерного отбора пробы недостаточно прочно скреплены с подложкой. Для их испарения целесообразно использовать дуговые разряды. Продукты контактно-искрового отбора более прочно связаны с поверхностью подложки, и для их анализа используются как дуговые, так и искровые разряды.

Лазерный отбор пробы перспективно использовать при разработке изделий из керамических материалов, когда возникает необходимость в модификации поверхностного слоя керамики. Например, пропитка в растворах и расплавах солей, вжигание паст и другие. Для изучения этих процессов представляет интерес спектральное исследование модифицированного слоя на разных глубинах. Для повышения экспрессности и точности спектрального анализа с лазерным отбором пробы, целесообразно использовать фотоэлектрические методы регистрации спектра.

Отбор пробы на коллектор. В ряде случаев при микроспектральном анализе твердых и неорганических материалов лазерный отбор пробы проводится на коллектор с последующим анализом известными способами. Коллектор имеет вид двух полудисков, изготавливаемых из графита толщиной 50–150 мкм (рис. 3.13). При отборе пробы полудиски устанавливаются на поверхности образца с определенным зазором для прохождения лазерного излучения, который превышает размеры кратера, образуемого лазерным излучением, в 2,0–2,5 раза. Основная доля выброшенного вещества сосредоточивается вокруг кратера на нижней поверхности полудисков. Остальные частицы и капли, которые беспрепятственно проходят через зазор, при соприкосновении с воздухом остывают и оседают на верхней стороне коллектора [34].

Коллектор в виде двух полудисков целесообразно использовать при контроле распределения элементов в зоне взаимодей-

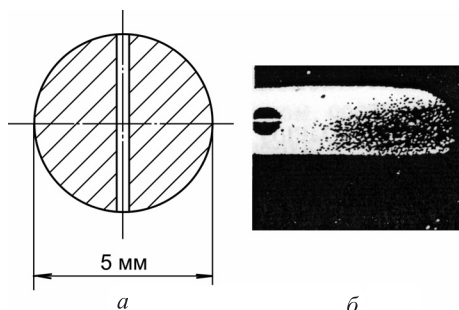


Рис. 3.13. Коллектор лазерной эрозии в виде двух полудисков (а) и его расположение на образце (б)

ствия разнородных материалов при их соединении в результате высокотемпературных процессов. Он применим также для контроля металлов и сплавов, установления природы включений и т. д. (рис. 3.13).

Форма коллектора проста в изготовлении, его можно вводить не только в дуговые и искровые источники света, но и в разряд с полым катодом.

Подготовка дозированных проб углеродсодержащих материалов к спектральному анализу. Рекомендуется предварительно проводить минерализацию проб, например, на приборе АПИОН. Прибор предназначен для подготовки проб различных природных и синтетических материалов (зерна, фуража, муки, соломы, овощей, фруктов, грибов, молочных продуктов, мясопродуктов, сала, жира, минеральных масел, косметических, парфюмерных материалов, красок, смол, полимеров, угля и т. д.). В минеральном остатке определяются многие элементы таблицы Менделеева, включая токсичные на уровне мгк/г (РР) и ниже. Минерализация проводится сухим способом газовой смесью из окислов азота, озона и кислорода, проходит при атмосферном давлении и температуре в диапазоне 300–445 °С в течение промежутка времени до 24 ч. Одновременно обрабатывается до 12 проб. Максимальная навеска пробы 2 г по сухому веществу.

Прибор работает по программе в автоматическом режиме. Он состоит из двух блоков: блока управления и минерализаци-

онной печи. В комплект прибора входит также система подачи аммиака, состоящая из баллона для сжиженного аммиака, аммиачного редуктора с манометром и соединительного стального капилляра. Для работы прибора необходимы также баллон со сжатым кислородом (медицинской чистоты) и подводка охлаждающей водопроводной воды [35]. Расход газов: аммиака 50–80 см³/мин, кислорода 220–260 см³/мин.

Подготовка проб методом предварительного концентрирования контролируемых элементов. Представлены в качестве примера результаты измерений малых концентраций свинца и меди в водных растворах, проведенных на ИСП-спектрометре, с предварительным концентрированием пробы с помощью точно-инжекционной системы. Показано существенное снижение пределов обнаружения элементов. Исследовано влияние различных способов математической обработки результатов измерений на погрешность определения элементов в водных растворах [36].

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС–ИСП) – высокоинформативный и наиболее чувствительный метод при анализе водных растворов различных проб. Чувствительность метода дает возможность оценить содержание около семидесяти элементов в пробах пищевых продуктов или в объектах окружающей среды на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК). Однако существует ряд задач, которые не могут быть решены методом АЭС–ИСП.

Сочетание сорбционного концентрирования на специальный сорбент, размещенный в колонке, с последующим определением элементов методом АЭС–ИСП или другими методами атомного анализа существенно расширяет возможности анализа. Для одновременного сорбционного концентрирования Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn и Y из морских вод используется динамический вариант сорбционного концентрирования как самый технологичный и позволяющий автоматизировать весь цикл определения элементов.

В исследованиях использовался атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой с предварительным

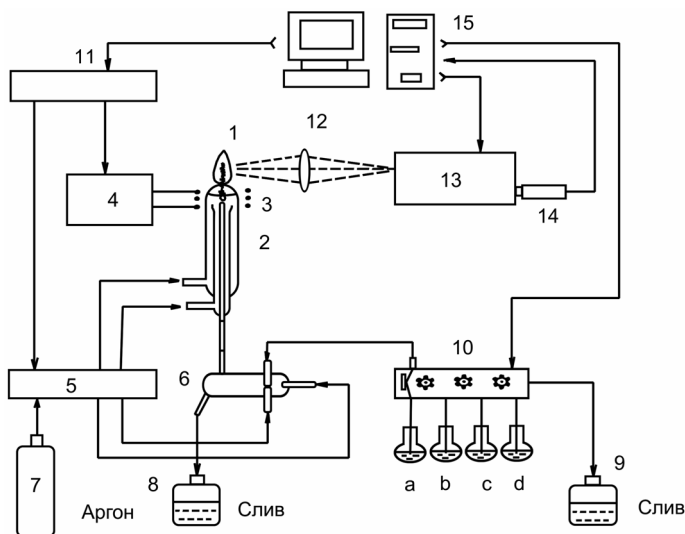


Рис. 3.14. Функциональная схема ИСП-спектрометра с проточно-инжекционной системой: 1 – плазменный факел; 2 – горелка; 3 – индуктор; 4 – согласующее устройство; 5 – реле-регуляторы потоков аргона; 6 – распылитель растворов; 7 – баллон с аргоном; 8, 9 – сосуды для слива отработанного раствора; 10 – проточно-инжекционная система; 11 – контроллер; 12 – поворотные зеркала, фокусирующие изображение плазменного факела на щель монохроматора; 13 – монохроматор; 14 – фотоумножитель; 15 – компьютер

концентрированием пробы в проточно-инжекционной системе. На рис. 3.14 приведена функциональная схема ИСП-спектрометра в комплексе с проточно-инжекционной системой.

Проведен анализ малых концентраций меди и свинца в водных растворах с предварительным концентрированием пробы. Приготовлены следующие наборы калибровочных растворов: для меди – 1, 5, 10, 20, 50 мкг/л; для свинца – 20, 50, 100, 200, 500 мкг/л.

Измерительный комплекс, имеющий в своем составе ИСП-спектрометр и проточно-инжекционную систему, может быть использован для ускоренного концентрирования проб с дальнейшим измерением в них сверхмалых концентраций атомов различных элементов. Предел обнаружения подавляющего большинства атомов с применением данного комплекса ниже уровня

ПДК. Кроме того, с помощью проточно-инжекционной системы можно также проводить модификацию матрицы пробы или ее разбавление.

3.5. Способы локализации электрического разряда и лазерного излучения в эмиссионном спектральном анализе

В атомном эмиссионном спектральном анализе проблема локализации электрических разрядов на поверхности анализируемых образцов имеет важное значение. Локализация позволяет уменьшить или подавить влияние структуры (и третьих составляющих) на результаты анализа, увеличить диффузию определяемого элемента к поверхности, сократить время обжига и обыскривания. Все возрастающее использование спектральных методов для анализа микроколичеств вещества, сконцентрированного на малых площадях и в локализованных объемах, и толщин покрытий требует высокой локализации электрического разряда.

Рассмотрим наиболее широко используемые способы локализации разряда в спектральном анализе.

Способ заостренного вспомогательного (подставного) электрода. Используются графитовые, медные, алюминиевые, вольфрамовые и из других металлов электроды, заточенные на конус. Материал электродов и угол заточки выбираются с учетом элементного состава анализируемого образца и аналитических

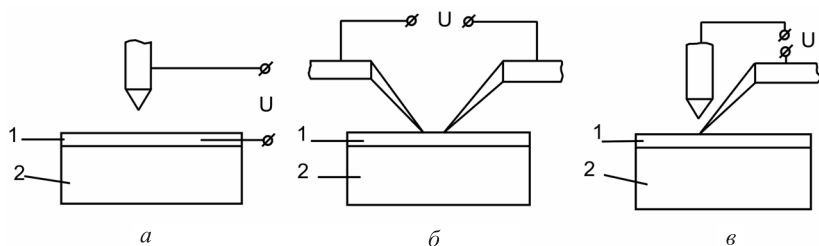


Рис. 3.15. Варианты установки электродов (как образец) при контроле проводящих покрытий (а) и непроводящих (б, в): 1 – покрытия; 2 – подложки

требований анализа. На рис. 3.15 показаны образцы заточенных электродов и способы их установки при контроле образцов [37].

Для устранения экранирования излучения анализируемым образцом подставной электрод устанавливается под углом 3–5° относительно оптической оси прибора. Для отбора света на щель спектрографа используются традиционные способы: одно- и двухлинзовые освещения щели, растровые системы, установка образца непосредственно перед щелью. В зависимости от химического состава анализируемого образца подбирается определенный по мощности дуговой, искровой или импульсный разряд. Этим определяются геометрические размеры и материал подставных электродов.

Способ с ограничительной диэлектрической шайбой. Этот способ не только является радикальным средством увеличения локальности поражения образца, но и существенно повышает точность и концентрационную чувствительность спектрального анализа [38].

Для локализации разряда используются ограничительные шайбы (кольца), которые прикрепляются в зоне планируемого разрушения пробы. Зона поражения образца соответствует размеру внутреннего отверстия шайбы. Применение шайб позволяет достичь постоянных форм и размеров зоны поражения. Существенно устраняется виентирование источника и повышается стабильность условий протекания разряда. Обычно используются экранирующие разряд шайбы из эрозионно стойких материалов (рубин, сапфир, кварц, алюмооксидная керамика, феррит, слюда и т. д.). Необходимым условием получения желаемого эффекта является плотное прилегание шайбы к образцу. Для этой цели плоские поверхности шайб и образцов должны быть высокого класса механической обработки, прижаты друг к другу специальным приспособлением или приклеены клеем.

Шайбы (кольца) могут быть как заводского изготовления (рубиновые камни от часов с отверстиями диаметром 40–90 мкм типа СЦ 1209, ферритовые кольца МЗВТ1 с внутренним диаметром 0,9 мм, кольца из высокопрочного материала СВА-15-БУ, сапфира, высокоглиноземистой керамики и т. д.), так и сделан-

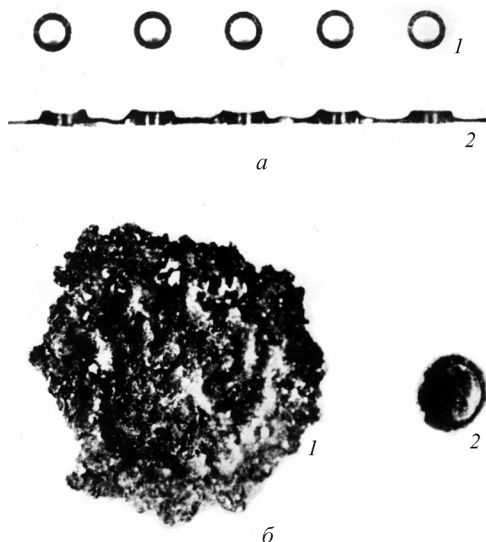


Рис. 3.16. Ферритовые кольца: *a* – 1 – без клея; 2 – с клеем и зоны поражения поверхности разрядом: *б* – 1 – без локализации; 2 – с локализацией

ные самостоятельно. Для изготовления отверстий перспективно применение лазерного излучения.

Следует учитывать, что наиболее ценная для анализа область плазмы находится в непосредственной близости от образца, поэтому кольца (шайбы) должны быть максимально тонкими, а сам образец должен устанавливаться с наклоном к оси спектрографа. С использованием ограничительных колец (шайбы) достигается зона поражения образца в диаметре до 50 мкм. В качестве примера на рис. 3.16 показаны ферритовые кольца, приклеенные к подложке, и два вида поражения образца без локализации и с локализацией.

Способы, использующие окисные покрытия. Показано, что при наличии окисных образований на подставных электродах и контролируемых образцах происходит локализация разряда на поверхности.

В качестве примера рассмотрим локализацию электрического разряда с использованием окисленного медного подставного

электрода. Вершина окисленного электрода обрезается таким образом, чтобы в сечении получалась площадка из чистой меди, округленная окисным покрытием. В этом случае разряд опирается на чистый металл, а окисное покрытие предотвращает его подъем вверх. Этим достигается локализация разряда, действующего на образец. То же наблюдается и в случае, если подставной электрод не окислен, а окислена поверхность контролируемого образца. Тот факт, что окисное покрытие вызывает локализацию электрического разряда подтверждается тем, что локализация наблюдается в случае нанесения покрытий из силикатного клея. На рис. 3.17 представлены фотографии временных разверток плазменных факелов единичного импульсного разряда, воздействующего на медные образцы с окисным покрытием (1), покрытием силикатного клея (2) и на чистую поверхность (3). Окисление подложек проводилось на воздухе при температуре 800 °С в течение 40 мин. Процесс обыскривания – низковольтная искра 20 мкФ. Факелы фотографировались на скоростном фоторегистраторе СФР-1 со скоростью развертки 550 м/с. Скорость выброса продуктов эрозии порядка 1000 м/с.

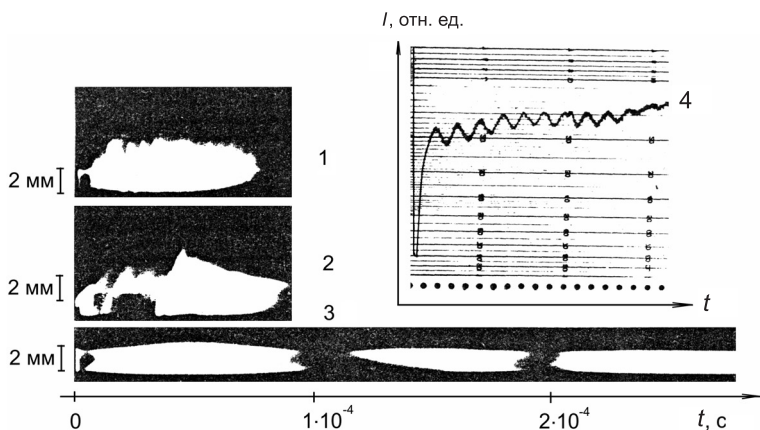


Рис. 3.17. Временные развертки интегрального излучения импульсного разряда: 1 – с окисленной поверхностью; 2 – с поверхностью, покрытой силикатным клеем; 3 – с зачищенной поверхностью образца; 4 – кривая обыскривания меди с периодическими колебаниями интенсивности

Временные разверстки для окисленных образцов и покрытых силикатным клеем идентичны, имеют по одному полупериоду, что указывает на локализацию импульсного разряда и взрывообразный характер поступления вещества в плазму разряда. Для чистого образца наблюдаются три полупериода. Обнаружены также периодические колебания интенсивности спектральной линии $\text{Cu I } 510,5 \text{ нм}$ при обыскривании в низковольтной искре 20 мкФ (4). Описанные закономерности следует учитывать в практике ЭСА [39].

Окисление подставного электрода из меди диаметром 6 мм , заточенного на конус 30° , происходило в муфельной печи при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $1\text{--}3 \text{ мин}$. Из фотографий видно, что при локализации электрического разряда поступление вещества в плазму носит взрывообразный характер. Аналогичные закономерности наблюдаются в случае окисленной поверхности образца при подставном электроде без окисла.

Локализация электрического разряда при наличии окислов на поверхности образца изучалась также по временным разверткам интегрального излучения единичного импульсного разряда между медными электродами. Излучение фотографировалось на скоростном фоторегистраторе СФР-1 со скоростью развертки 550 м/с . Разрядный контур состоял из емкости 12 мкФ и индуктивности $0,09 \text{ мкГн}$. Напряжение подавалось до 300 В .

На рис. 3.17 приведены временные развертки импульсного разряда. Для окисленных и покрытых силикатным клеем образцов развертки идентичны, имеют по одному полупериоду. В этом случае поступление вещества носит взрывообразный характер со скоростью выбросов продуктов эрозии до 1000 м/с . Аналогичные закономерности наблюдаются и при других методах локализации разряда. Для сравнения на этом же рисунке приведена развертка, полученная с медными образцами без покрытий.

Методы локализации электрических разрядов на поверхности диэлектриков с помощью лазерной стабилизации. На поверхности диэлектрических материалов (окислы металлов, ферриты, керамика и др.), подвергаемых анализу, предварительно

создается токопроводящий канал путем локального восстановления окисла металла, входящего в образец. Канал может иметь произвольную форму. При наложении электрического импульса достаточной мощности происходит его взрыв и вещество образца вдоль канала поступает в облако разряда. Процесс может повторяться многократно, причем все последующее разряды протекают в одном и том же направлении.

Для получения токопроводящих каналов успешно применяется лазерное излучение. Анализируемый образец помещается в восстановительную среду (водород, пары спиртов) или пропитывается спиртами.

В зоне предполагаемого воздействия разряда размещается маска в виде прорези. Лазерное излучение, прошедшее через маску, восстанавливает окислы до низших окислов или металла. После установки электродов на концы канала подается электрический импульс. Полученная таким образом плазма используется в спектрально-аналитических целях. При использовании непрерывного лазерного излучения техника нанесения проводящих дорожек упрощается. Плотность потока энергии достаточна для восстановления (10^2 – 10^5 Вт/см²). Размеры дорожек, оптические и электрические параметры определяются экспериментально с учетом размера пробы. Данный метод был успешно применен для анализа элементного состава ферритовых деталей [40].

Рассмотрим лазерную стабилизацию разряда на примере контроля толщины покрытий. С целью привязки основания токопроводящего канала импульсного разряда в заданном месте анализируемого покрытия используется лазерное излучение, фокусируемое в зону поражения. Плотность мощности излучения подбирается из расчета, чтобы произошла незначительная эрозия покрытия. К покрытию и электроду прилагается напряжение от высоковольтного импульсного источника тока. Напряжение в отсутствие лазерной плазмы должно быть ниже пробивного для данного воздушного аналитического промежутка. В результате образования проводимости под действием излучения развивается электрический разряд, центр которого упирает-

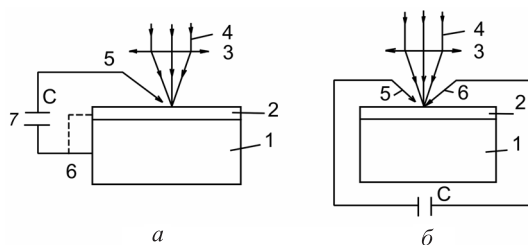


Рис. 3.18. Варианты стабилизации канала импульсного разряда лазерным излучением при контроле проводящего (а) и диэлектрического (б) покрытия на проводящих и диэлектрических подложках: 1 – подложка; 2 – покрытие; 3 – фокусирующая линза; 4 – излучение лазера; 5, 6 – электроды; 7 – емкость зарядного устройства

ся в зону облучения. Этим обеспечивается стабилизация разрядного канала. Возникающая при этом плазма обладает высокими спектрально-аналитическими свойствами. На рис. 3.18 приведены варианты осуществления стабилизации электрического разряда.

Во всех случаях мощность электрического разряда подбирается такой, при которой происходит пробой покрытия. В отдельных случаях применяется серия последовательно следующих электрических разрядов. Сфокусированное лазерное излучение на образце предшествует подаче напряжения. На рис. 3.19 представлена схема такого устройства.

Под действием задающих импульсов производится запуск лазера и ионизация промежутка 13–14 тригatronа. Происходит

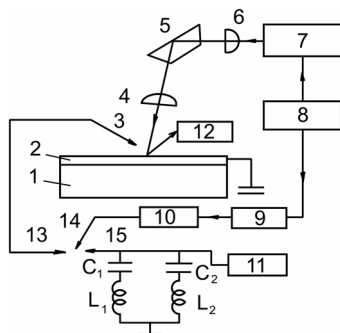


Рис. 3.19. Лазерно-электроразрядная схема стабилизации последовательно следующих электрических импульсов: 1 – подложка; 2 – покрытие; 3 – подставной электрод; 4–6 – оптические элементы; 7 – лазер; 8 – источник иницирующих элементов; 9 – линия задержки; 10 – формирователь импульсов; 12 – блок питания (C_1 , C_2 , L_1 , L_2 – элементы разрядного контура); 13–15 – электроды тригatronа

пробой промежутка 13–15, и основная энергия реализуется в аналитическом промежутке подставной электрод 3 – покрытие 2. Посредством линии задержки устанавливается синхронизация очередности следования электрических и оптических импульсов. После действия лазерного импульса необходимо непосредственное следование электрического разряда. Возможны некоторые отклонения, определяемые в конкретных случаях.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПРОЦЕССА ПОСТУПЛЕНИЯ ДОЗИРОВАННЫХ ПРОБ
В ПЛАЗМУ РАЗРЯДА В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ИСТОЧНИКАХ СВЕТА ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

Поступление анализируемого вещества в облако разряда дуговых и искровых источников света представляет собой сложный процесс. Изучение закономерностей поступления вещества в плазму разряда целесообразно начинать с наиболее простых случаев. В связи с этим целесообразно использовать в исследованиях дозированные пробы вещества ограниченной массы, а характер поступления вещества оценивать по кривым выгорания, которые характеризуют временной ход изменения интенсивности спектральных линий. [41].

4.1. Некоторые закономерности выгорания ограниченной массы вещества под действием электрических разрядов

Исследования проводились с использованием источника света – генератора с электронным управлением ГЭУ-1. Ток дуги и искры 1,5 А, разрядная емкость низковольтной искры 20 мкФ. Подставными электродами служили угольные стержни, заточенные на конус (30°). Дозировка вещества осуществлялась методом контактно-искрового отбора пробы на медные электроды и капельным методом на угольные, углубленные в торце на полусферу. Аналитический промежуток был 1,5 мм. Исследуемым элементом служил цинк. При катодно-искровом отборе проба составляла 0,11 мг, при капельной дозировке – 0,2 мг.

На рис. 4.1 представлены кривые выгорания, полученные в указанных режимах. Из рисунка видно, что в процессе выгорания вещества интенсивность спектральных линий вначале

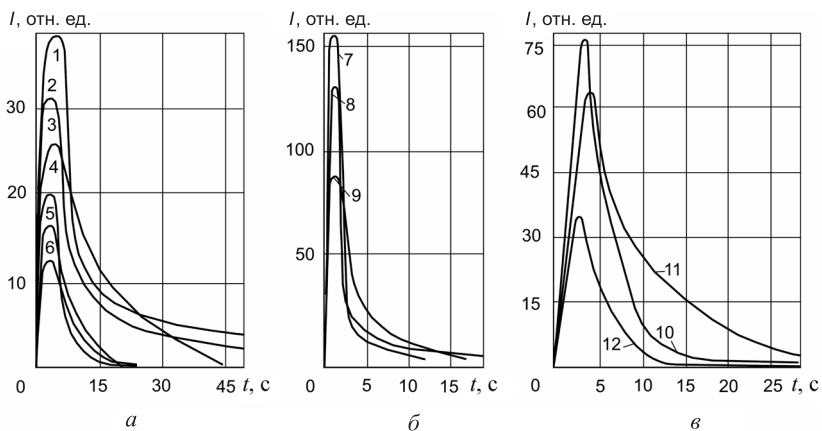


Рис. 4.1. Кривые выгорания дозированного количества цинка, полученные в разных режимах ГЭУ-1: *а* – проба наносилась контактно-искровым отбором; *б, в* – раствором цинка в виде капель (1, 7 – кривые, полученные в дуге переменного тока; 2, 8 – в дуге катодной полярности; 3, 9 – в дуге анодной полярности; 4, 10 – в искре переменного тока; 5, 11 – в искре анодной полярности; 6, 12 – в искре катодной полярности)

быстро увеличивается и достигает максимального значения, а затем убывает. Форма кривых выгорания во всех режимах сохраняется, а детали ее зависят от характера электрического разряда. Процесс выгорания считался завершенным, если интенсивность аналитических линий уменьшилась в e^2 раз (e – основание натурального логарифма) по сравнению с максимальной интенсивностью. В табл. 4.1 приведены значения величины (среднее из 10 измерений), характеризующие кривые выгорания.

Полученные результаты показывают, что наибольшая максимальная интенсивность имеет место в дуге и искре переменного тока. В униполярной дуге максимальная интенсивность при катодном включении образца больше, чем при анодном. В искре наблюдается обратная зависимость. В дуге и искре при положительной полярности пробы (рис. 4.1, кривые 3, 5, 9, 11) спад интенсивности линии цинка после наступления максимума происходит медленнее, чем при остальных режимах дуги и искры.

Время полного выгорания вещества в анодных режимах (проба – анод) наибольшее, в катодных (проба – катод) наименьшее. Наблюдаемый ход кривых выгорания объясняется свойствами источников света. При анодном включении образцов наблюдается плавное испарение вещества. Катодные режимы характеризуются взрывообразным поступлением вещества при большой локальности воздействия электрического разряда на образец. В них возможны выбросы вещества без использования его в облаке разряда. Особенно резко эти свойства выражены в искре катодной полярности.

Для кривых, полученных при выгорании цинка, дозированного электроискровым отбором, в режимах дуги и искры переменной и катодной полярности наблюдается в конце выгорания медленный спад интенсивности. Наиболее сильно это проявляется в дуге катодной полярности.

При обсуждении хода кривых выгорания необходимо учитывать, что в случае воздействия дозированного вещества на металлические электроды может происходить образование сплава нанесенного вещества с материалом электрода. Этот процесс будет зависеть от электрического режима разряда. В случае анодного режима выпрямленной дуги электрод разрушается незначительно. Поэтому выгорание цинка происходит главным образом непосредственно из перенесенного слоя. Если электрод имеет отрицательную полярность, то возможно перемешивание цинка с медью вследствие сильного поражения электрода. В этом случае интенсивное поступление вещества приводит к быстрому выгоранию цинка в начальный период горения дуги и к дальнейшему замедлению его поступления по мере образования сплава. Образование сплава меди с цинком возможно в процессе контактно-искрового переноса цинка на медный электрод. Однако различный ход кривых выгорания при разных режимах электрического разряда предполагает образование сплава меди с цинком в процессе выгорания вещества. В дуге переменного тока существуют не менее благоприятные условия для образования сплава цинк–медь, чем в случае катодного режима, что и соответствует длительной конечной стадии выгорания.

В подтверждение предположения об образовании сплава именно в процессе воздействия электрического разряда на образец в источниках света исследовались кривые выгорания цинка, нанесенного в виде капель на медные и угольные электроды, которые предварительно затачивались на лунку с радиусом кривизны 5 мм. Содержание цинка в сухом остатке на электроде составляло 0,2 мг. Пробы сжигались в дуге переменного тока 2,4 А, аналитическом промежутке 1,5 мм и подставных угольных электродах.

Таблица 4.1. Характер выгорания дозированного количества вещества в дуговых и искровых режимах генератора ГЭУ-1 в зависимости от пробоподготовки

Метод дозирования вещества	Количество сжигаемого вещества, мг	Электрический режим генератора: дуга переменного тока (~), дуга постоянного тока (+, -), полярность пробы (+), (-)	Максимальная интенсивность спектральной линии Zn I 481,05 нм, отн. ед.	Время наступления максимума интенсивности, с	Время полного выгорания пробы, с
Контактно-искровой отбор пробы	0,11	Дуга (~)	38,5	4	22,5
	0,11	Дуга (+)	26,0	3,5	23,5
	0,11	Дуга (-)	31,0	2,5	10,5
	0,11	Искра (~)	20,5	2,5	11,5
	0,11	Искра (+)	16,5	2,5	14,5
	0,11	Искра (-)	12,5	2,5	11,0
Дозирование каплями	0,2	Дуга (~)	154,0	1,25	2,5
	0,2	Дуга (+)	88,0	1,25	3,7
	0,2	Дуга (-)	130,0	1,5	3,2
	0,2	Искра (~)	77,0	2,5	9,0
	0,2	Искра (+)	65,0	3,0	18,0
	0,2	Искра (-)	35,0	2,25	8,5

П р и м е ч а н и е. (~) режим переменного тока; (+) режим анодной полярности (проба – анод); (-) режим катодной полярности (проба – катод).

На рис. 4.2, *a* приведены кривые выгорания цинка с медных (1) и угольных (2) электродов. Для случая медных электродов выгорание цинка сильно затягивается во времени. Это нельзя

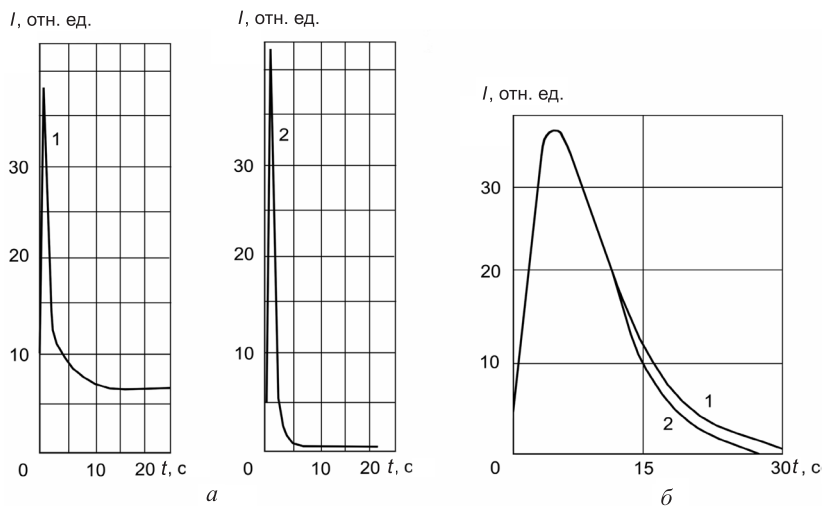


Рис. 4.2. Кривые выгорания дозированного количества цинка с поверхности медного (1) и угольного (2) электрода (а) и сравнение экспериментальной (1) и расчетной (2) кривой выгорания дозированного количества вещества (б)

объяснить наличием фона, так как для тех же электродов, но без нанесенного цинка при сохранении аналитических условий прежними система регистрации не реагировала на входной сигнал. Остается предположить, что горизонтальный участок на кривой 1 (рис. 4.2, а) соответствует выгоранию цинка из образованного сплава.

Для описания закономерностей изменения интенсивности спектральных линий в процессе испарения малого дозированного количества вещества на основании полученных экспериментальных данных предложена эмпирическая формула

$$i = i_0 e^{-\alpha t} (1 - e^{-\beta t}), \quad (4.1)$$

где i – интенсивность спектральной линии; α и β – постоянные величины, характеризующие соответственно скорость выгорания вещества и скорость нарастания интенсивности спектральной линии, зависящие от условий анализа; t – время; i_0 – величина, пропорциональная максимальной интенсивности спектральной линии $i_0 = i_{\max}/A$, A – нормировочный множитель:

$$A = \frac{\beta}{\alpha + \beta} \left(\frac{\alpha}{\alpha + \varphi} \right)^{\alpha/\beta} = e^{-\alpha t_{\max}} (1 - e^{-\beta t_{\max}}).$$

Для проверки формулы (4.1) были проведены эксперименты по выгоранию дозированного количества цинка с угольных электродов, которые исключали возможность образования сплава. Из рис. 4.2, б видно, что экспериментальная кривая удовлетворительно описывается формулой при $\alpha = 0,13$, $\beta = 0,75$ и $i_0 = 62$.

Аналогичная формула получается из следующих рассуждений. Можно считать, что при выгорании достаточно малого количества вещества под действием электрического разряда вещество разогревается равномерно. При воздействии электрической энергии определенной мощности на электрод с исследуемым веществом за счет энергии торможения заряженных частиц происходят разогрев и испарение материала, нанесенного на электрод.

Выгорание дозированного количества вещества, нанесенного на нейтральный электрод, под действием энергии электрического разряда можно описать зависимостью

$$\frac{dm}{dt} = \beta(T)m_0(1 - \alpha t), \quad (4.2)$$

где $\frac{dm}{dt}$ – количество вещества, испарившегося под действием энергии электрического разряда в единицу времени; m_0 – исходное количество вещества; α – коэффициент, характеризующий скорость выгорания вещества; $\beta(T)$ – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры.

Если дозированное количество вещества нанесено на площадь, значительно большую размера поражения единичным разрядом, то можно принять, что закономерность выгорания будет описываться выражением

$$\frac{dm}{dt} = -\beta(T)m_0 e^{-e t}. \quad (4.2a)$$

Из формулы (4.2a) следует, что выгорание вещества происходит по экспоненциальному закону. Однако нужно учесть и влияние

коэффициента $\beta(T)$. Если испарение вещества в процессе выгорания является равновесным, то

$$\beta(t) = Ae^{\frac{\lambda}{Ct}}, \quad (4.3)$$

где A – некоторый коэффициент, зависящий от температуры; λ – теплота испарения; C – теплоемкость исследуемого вещества.

Температура исследуемого вещества зависит от времени воздействия и энергии электрического разряда. В соответствии с уравнением теплового баланса можно считать, что эта зависимость описывается формулой

$$T = \frac{qt - \lambda}{C}, \quad (4.4)$$

где q – количество энергии, попадающей на дозированное количество вещества в единицу времени. Подставляя (4.4) в (4.3) и считая, что $qt \gg \lambda$, получаем

$$\beta(T) = Ae^{\frac{\lambda}{qT}}, \quad (4.3a)$$

т. е. коэффициент $\beta(T)$ будет повышаться с увеличением времени. Подставляя (4.3a) в (4.2a), получаем окончательное выражение, описывающее выгорание дозированного количества вещества:

$$\frac{dm}{dt} = Am_0 e^{-\alpha t} e^{\frac{\lambda}{qT}}. \quad (4.5)$$

Прологарифмировав это выражение, запишем

$$\ln \frac{dm}{dt} = \ln - Am_0 - \alpha t - \frac{\lambda}{qt}. \quad (4.5a)$$

Ранее мы получили эмпирическую формулу (4.1) для описания изменения интенсивности спектральных линий в процессе выгорания вещества. Прологарифмируя ее, находим

$$\ln i = \ln i_0 - \alpha t + \ln(1 - e^{-\beta t}). \quad (4.1a)$$

Если считать, что $\frac{dm}{dt}$ соответствует i , а i_0 соответствует Am_0 , то формулы (4.1) и (4.5) подобны. Здесь следует учесть, что

функции $e^{-\beta t}$ и $1 - e^{-\beta q t}$ мало отличаются друг от друга. Они немного отличаются при малых t , а при больших t обе стремятся к единице. Поэтому β в формуле (4.1) соответствует λ/q в формуле (4.5).

Из формул (4.1) и (4.5) видно, что в определенный момент времени поступления вещества интенсивность спектральных линий достигает максимального значения, а затем постепенно убывает. На основании проведенных расчетов установлено, что максимальная интенсивность пропорциональна количеству сжигаемого вещества.

Проверка этого метода сделана и при анализе разных количеств дозированного цинка в дуге и низковольтной искре переменного тока. Содержание цинка в пробах составляло 0,0144; 0,0090; 0,0046 и 0,0022 мг. На рис. 4.3, *a* приведены графики, выражающие зависимость максимальной и интегральной интенсивности от концентрации цинка в пробе.

Графики 1, 2 (рис. 4.3, *a*) построены по максимальной интенсивности при анализе проб соответственно в дуге и искре пере-

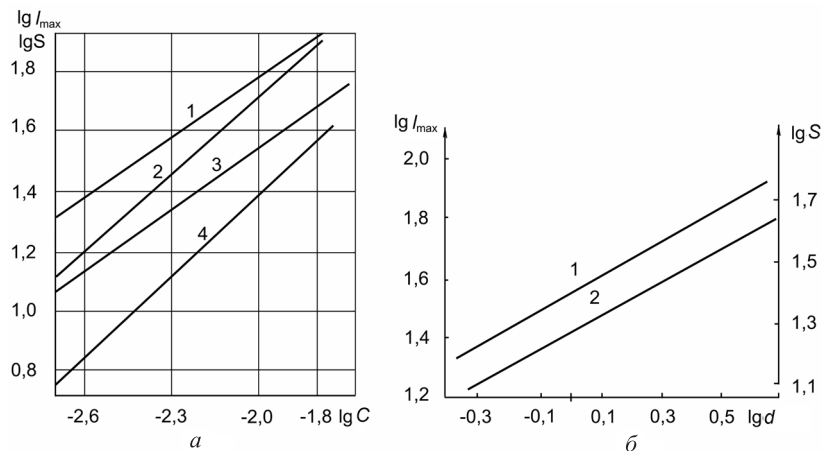


Рис. 4.3. Зависимость максимальной (1, 2) и интегральной (3, 4) интенсивности от количества сжигаемого цинка. Графики 1, 3 получены в дуге переменного тока; 2, 4 – в низковольтной искре (*a*) и зависимость максимальной (1) и интегральной (2) интенсивности от величины аналитического промежутка (*б*). Пробы анализировались в низковольтной искре (образец – катод)

менного тока. Графики 3, 4 построены по тем же кривым выгорания, но по интегральным интенсивностям. Интегральная интенсивность находилась как площадь, ограниченная кривой выгорания и осью времени. Графики, построенные по максимальным и интегральным интенсивностям в зависимости от концентрации исследуемого элемента, параллельны между собой.

Аналогичная связь между максимальной и интегральной интенсивностью наблюдалась также при изменении длины аналитического промежутка. На рис. 4.3, б приведены графики, построенные по максимальным и интегральным интенсивностям для разных значений промежутка. В этом случае графики также параллельны. Данные соответствуют средним значениям из пяти измерений.

Наличие концентрационной зависимости между максимальной интенсивностью спектральной линии исследуемого элемен-

Таблица 4.2. Зависимость максимальной и интегральной интенсивностей (Zn I 482,0 нм) от количества дозированного цинка и величины аналитического промежутка

Режим источника света	Ток разряда, А	Разрядная емкость, мкФ	Чувствительность схемы регистратора	Количество сжигаемого цинка, мг	Среднее значение максимальной интенсивности, мВ	Среднее значение интегральной интенсивности, мВ·с	Аналитический промежуток, мм
Дуга переменного тока	2,4	—	100 : 1	0,0144	82,7	49,8	1,5
	2,4	—	100 : 1	0,0090	58,8	33,2	1,5
	2,4	—	100 : 1	0,0046	35,9	20,6	1,5
	2,4	—	100 : 1	0,0022	22,5	13,2	1,5
Искра переменного тока	2,0	20	50 : 1	0,0144	76,2	36,6	1,5
	2,0	20	50 : 1	0,0090	53,2	23,5	1,5
	2,0	20	50 : 1	0,0046	28,7	12,8	1,5
	2,0	20	50 : 1	0,0022	13,8	6,0	1,5
Искра катодной полярности (образец – катод)	4,0	40	100 : 1	0,2	73,3	37,1	3,75
	4,0	40	100 : 1	0,2	65,5	33,9	3,0
	4,0	40	100 : 1	0,2	55,5	30,2	2,25
	4,0	40	100 : 1	0,2	41,8	22,9	1,5
	4,0	40	100 : 1	0,2	23,3	13,5	0,5

та и его концентрацией в пробе имеют место и в других режимах источника света (табл. 4.2).

Таким образом, мерой концентрации определяемого элемента при количественном эмиссионном спектральном анализе может служить не только интегральная, но и максимальная интенсивность спектральной линии.

4.2. Исследование закономерностей поступления вещества по изменению интенсивности спектральных линий

При исследовании поступления вещества в плазму разряда по интенсивности спектральных линий необходимо учитывать влияние реабсорбции, температуры и диффузии паров из облака разряда.

Оценка влияния реабсорбции при выгорании дозированного количества вещества была проведена по изменению относительной интенсивности спектральных линий триплета Zn I 334,5, Zn I 330,2 и Zn I 328,2 нм. Временная развертка спектра осуществлялась на спектрографе ИСП-30. Исследованию подвергались угольные электроды, на поверхность которых наносилось дозированное количество цинка (0,02 мг). Для получения нормальных почернений сжигалось последовательно 70 проб, спектры которых налагались один на другой. Образцы сжигались в дуге переменного тока ($J = 1,5$ А; $\varphi = 90^\circ$).

На рис. 4.4, *а* приведены кривые выгорания, построенные для линий этого триплета (кривые 1–3), а на рис. 4.4, *б* – зависимости относительной интенсивности линий Zn I 334,5 (кривая 1), Zn I 330,2 нм (кривая 2) и Zn I 328,2 нм (кривая 3). Из рис. 4.4, *б* видно, что соотношение интенсивностей как в максимуме кривых, так и в последующих стадиях существенно не изменяется, а следовательно, реабсорбция практически остается постоянной. Аналогичные результаты получены по триплету Zn I 481,0, Zn I 472,2 и Zn I 468,0 нм с использованием фотоэлектрической регистрации спектра.

Изменение температуры в процессе выгорания дозированного количества вещества оценивалось по изменению относитель-

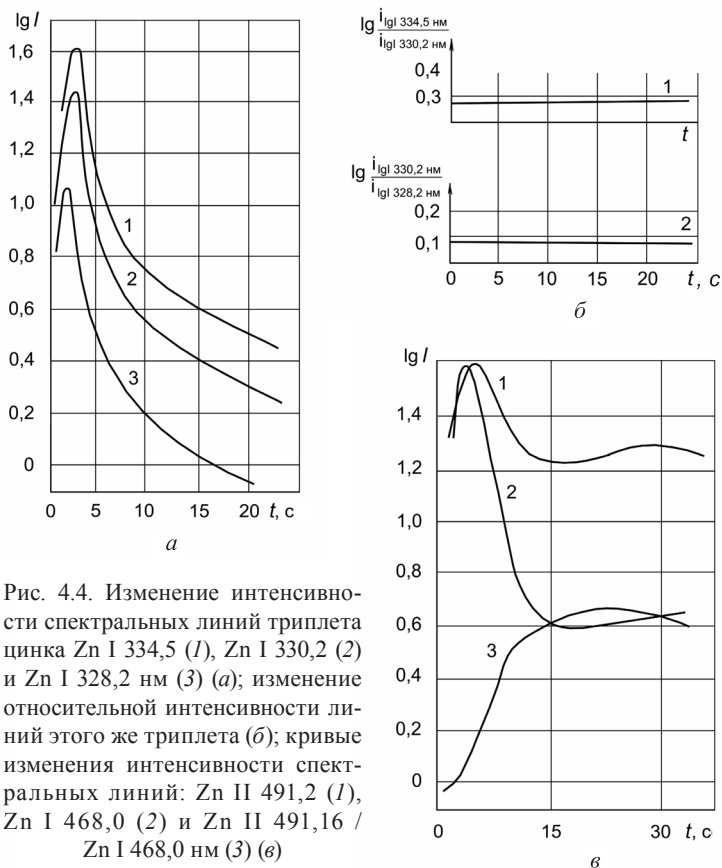


Рис. 4.4. Изменение интенсивности спектральных линий триплета цинка Zn I 334,5 (1), Zn I 330,2 (2) и Zn I 328,2 нм (3) (а); изменение относительной интенсивности линий этого же триплета (б); кривые изменения интенсивности спектральных линий: Zn II 491,2 (1), Zn I 468,0 (2) и Zn II 491,16 / Zn I 468,0 нм (3) (в)

ной интенсивности линий Zn II 491,2 и Zn I 468,0 нм. На рис. 4.4, в приведены кривые выгорания цинка (0,02 мг), полученные в низковольтной искре при емкости 20 мкФ и индуктивности контура 500 мкГн по относительной интенсивности этой фикспары. Полученные результаты указывают на увеличение температуры облака разряда в процессе выгорания дозированного количества вещества.

Непосредственная оценка изменения температуры в облаке разряда в процессе выгорания вещества была проведена и по

относительной интенсивности линий цинка Zn I 307,2 нм (8,11 эВ) и Zn I 307,6 нм (4.03 эВ).

Температура определялась по формуле

$$T = \frac{20\,400}{2,251g \frac{I_{Zn\,307,2\,нм}}{I_{Zn\,307,6\,нм}}}. \quad (4.6)$$

На рис. 4.5 представлены кривые изменения интенсивности спектральной линии Zn I 307,2 нм (1) и температуры (2). Из рисунка видно, что в процессе выгорания вещества изменение температуры обратно пропорционально изменению относительной интенсивности. Минимальная температура соответствует максимуму кривой интенсивности. По мере выгорания цинка температура постепенно повышается.

Изменение температуры можно объяснить изменением эффективного потенциала облака разряда в процессе выгорания вещества. В момент максимального поступления цинка эффективный потенциал плазмы разряда падает и, соответственно, понижается температура.

На возможность оценки поступления вещества в газоразрядное облако по изменению интенсивности спектральных линий указано в работах [42, 43]. Для проверки этой возможности проведены эксперименты по сбору паров в процессе выгорания дозированного количества вещества. Исследования проводились на кварцевом спектрографе ИСП-30 с использованием генератора с электронным управлением ГЭУ-1 и специального приспособления для сбора паров. Одновременно со сбором паров регистрировалась интенсивность спектральных линий.

Над аналитическим промежутком (электроды устанавливались горизонтально) в плоскости, перпендикулярной промежутку, вращался массивный металлический диск, на обод которого плотно надевалось колесо из обеззоленного бумажного фильтра. Между электродами и диском вдоль оси промежутка укреплялась пластинка из слюды с узкой прорезью. При горении разряда пары пробы через прорезь в слюде осаждались на вращаю-

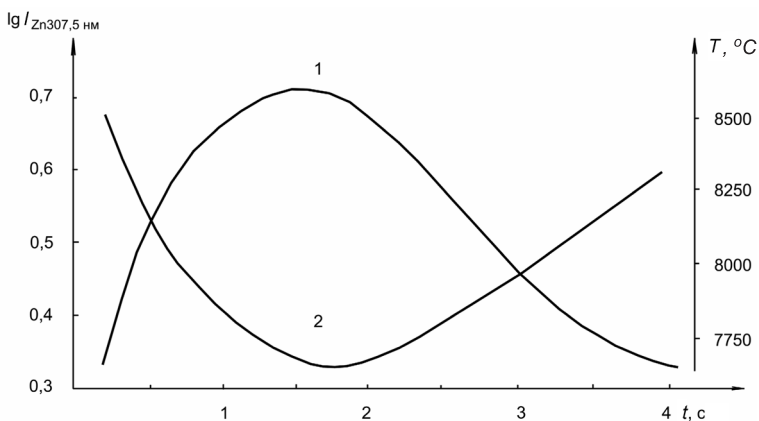


Рис. 4.5. Кривые изменения интенсивности спектральной линии Zn I 307,21 нм (1) и кривая температуры (2)

щемся кольце. Вращение диска происходило синфазно с движением кассеты спектрографа, на котором фотографировалось временное изменение спектра. Для усреднения результатов опыта сжигалось 70 дозированных проб. Кольцо с осевшими парами разрезалось на равные полоски (параллельно прорези в слюде). После сжигания полосок остаток наносился на угольные электроды, заточенные на усеченный конус с лункой диаметром 2,5 мм. Прочное закрепление остатка на поверхности электродов достигалось применением водного раствора сахарозы. Приготовленные образцы анализировались спектрографически в дуге переменного тока при

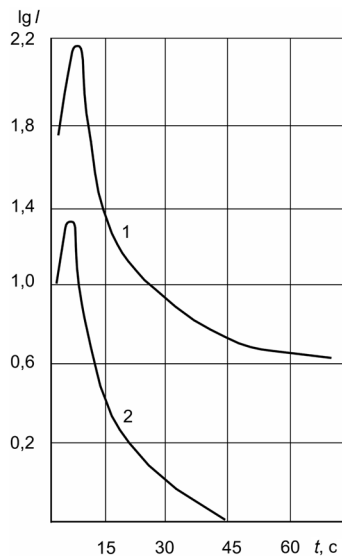


Рис. 4.6. Зависимость изменения интенсивности спектральных линий Zn I 334,5 нм (1) и поступления цинка в облако разряда в процессе выгорания вещества (2)

силе тока 1,5 А и фазе поджига генератора ГЭУ-1 90°. Подставными электродами служили угольные стержни, заточенные на конус.

На рис. 4.6 представлены кривые, характеризующие временное изменение поступления цинка в плазму разряда, и соответствующее изменение интенсивности линии Zn I 334,5 нм. Параллельный ход кривых подтверждает тот факт, что интенсивность спектральной линии изменяется в соответствии с изменением поступления вещества.

4.3. Влияние электрического режима источника света и других условий на процесс выгорания дозированного вещества

Характер изменения кривых выгорания существенно зависит от электрического режима источника света и его параметров. Проводилось систематическое изучение влияния силы тока и фазы поджига дуги, емкости и индуктивности низковольтной искры, частоты электрических разрядов, длины аналитического промежутка, формы заточки и материала верхнего электрода на процесс выгорания дозированного цинка. Применение генератора ГЭУ-1 позволяло в широких пределах изменять характер электрического разряда.

Изменение фазы поджига дуги меняет время единичного дугового разряда, продолжительность которого возрастает с уменьшением фазы. Если специально не регулировать силу тока, то увеличение фазы должно приводить к сокращению длительности разряда и снижению эффективной силы тока, т. е. к уменьшению энергии разряда. Это, в свою очередь, должно вызывать замедление выгорания вещества, уменьшение величины максимальной интенсивности и увеличение времени наступления максимумов интенсивности.

Для проверки этих предположений проведены исследования по сжиганию дозированного количества цинка в дуге переменного тока при изменении фазы поджига и тока дуги. На рис. 4.7 представлены графики зависимости максимальной интенсивно-

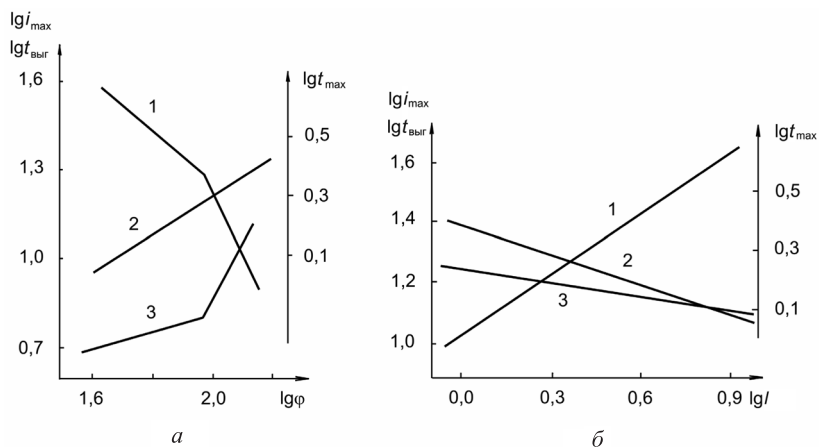


Рис. 4.7. Зависимость максимальной интенсивности спектральной линии Zn I 481,0 нм (1), времени ее наступления (2) и времени полного выгорания дозированного количества цинка (0,02 мг) (3) от фазы поджига (а) и силы тока (б)

сти линии цинка Zn I 481,0 нм, времени ее наступления и времени полного выгорания вещества от величины фазы (а) и силы тока дуги (б). При изменении вещества в зависимости от величины фазы поджига с 45 до 120° максимальная интенсивность уменьшается в 4 раза. Время наступления максимальной интенсивности и время полного выгорания цинка для указанных значений фаз соответственно равны 1,3; 5,2 и 2,5; 12,7 с.

Аналогичные зависимости наблюдаются и при изменении энергии дуговых разрядов при постоянной фазе поджига. При изменении тока дуги от 1 до 8 А максимальная интенсивность увеличивается примерно в 4 раза. Время ее наступления при этом сокращается. Для тока в 1 А максимум интенсивности наступает через 2,5 с, для тока в 8 А – через 1,25 с. Скорость изменения интенсивности после наступления максимума увеличивается с ростом тока, а время полного выгорания вещества уменьшается. Для тока в 1 А время полного выгорания составляет 17,5 с, а для тока в 8 А – 12,5 с.

Влияние величины разрядной емкости на выгорание дозированного количества цинка рассматривалось в низковольтной

искре для ее значений 10, 20 и 50 мкФ при зарядном токе соответственно в 1, 2 и 4 А. Для каждого из этих случаев аналитические условия сохранялись постоянными. С увеличением емкости и пропорциональным ростом силы тока энергия и длительность единичного искрового разряда возрастают. Поэтому скорость выгорания и величина максимальной интенсивности должны увеличиваться, а время наступления максимума сокращаться. Это и наблюдается на опыте. Проведенные исследования показали, что при изменении емкости от 10 до 40 мкФ максимальная интенсивность увеличивается примерно в 4 раза при сжигании проб с поверхности угольного электрода и в 2,5 раза с поверхности медного. В первом случае вещество наносилось каплями, во втором – контактно-искровым методом. Время наступления максимальной интенсивности и время полного выгорания при этом уменьшаются примерно в 2 раза при выгорании вещества с медного электрода и в 3–5 раз с угольного. Приведенные зависимости с учетом промежуточных значений показаны на рис. 4.8.

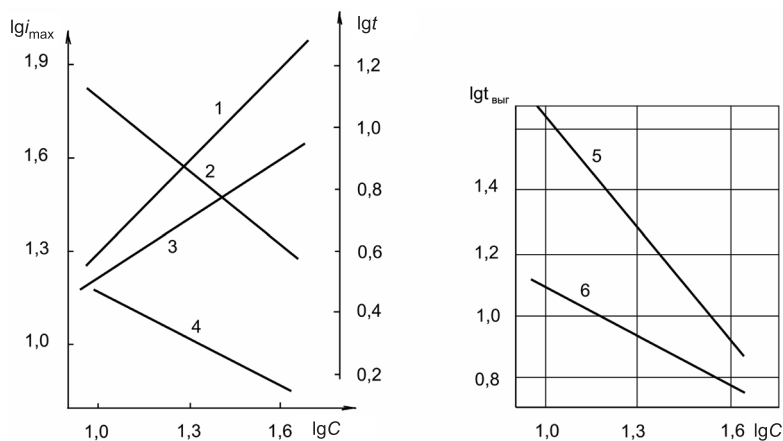


Рис. 4.8. Зависимость максимальной интенсивности линии Zn I 481,0 нм (1, 3), времени ее наступления (2, 4) и времени полного выгорания цинка (5, 6) от величины разрядной емкости искры. Графики 1, 2, 5 получены при сжигании проб дозированными каплями на угольные электроды (0,2 мг); 3, 4, 6 – дозированным электроискровым отбором на медные электроды (0,11 мг)

Введение индуктивности в разрядный контур увеличивает длительность разряда и уменьшает силу тока, т. е. разряд приближается по своему характеру к дуговому. При этом должна увеличиваться скорость выгорания пробы, в результате чего раньше достигается максимальное значение интенсивности.

Влияние индуктивности разрядного контура на ход кривых выгорания исследовалось в низковольтной искре переменного тока, анодной и катодной полярности. Во всех режимах разрядная емкость составляла 20 мкФ, зарядный ток – 4 А, аналитический промежуток – 2,25 мм. Оба электрода угольные. Во всех случаях сжигалось одно и то же количество цинка (0,2 мг). Индуктивность контура составляла 10, 40, 130 и 500 мкГн. Все прочие аналитические условия оставались постоянными.

На рис. 4.9, *а* представлены графики зависимости максимальной интенсивности от величины индуктивности: 1 – для искры переменного тока; 2, 3 – для катодной и анодной полярности соответственно. С увеличением индуктивности низковольтной искры максимальная интенсивность изменяется слабо.

Проведен также анализ кривых выгорания, полученных для трех значений емкости (10, 20 и 40 мкФ) при индуктивности контура соответственно 10 и 500 мкГн. Кривые показывают, что с увеличением индуктивности скорость выгорания вещества увеличивается, время наступления максимумов и время полного выгорания сокращаются. При этом изменение максимальной интенсивности с увеличением индуктивности от 0 до 500 мкГн сильнее заметно для больших значений емкости. Если для емкости 10 и 20 мкФ отношение максимальных интенсивностей для этих индуктивностей равно примерно 1, то для емкости 40 мкФ – 1,4. Время наступления максимумов сокращается примерно вдвое. Указанные зависимости представлены на рис. 4.9, *в*.

При исследовании образцов, приготовленных контактно-искрывым отбором пробы, влияние индуктивности наиболее сильно проявляется в анодном режиме искры (рис. 4.9, *б*). Для индуктивности 500 мкГн (кривая 1) спад интенсивности после максимума сильно замедляется и кривая выгорания напоминает ход кривой для режима дуги с положительной полярностью.

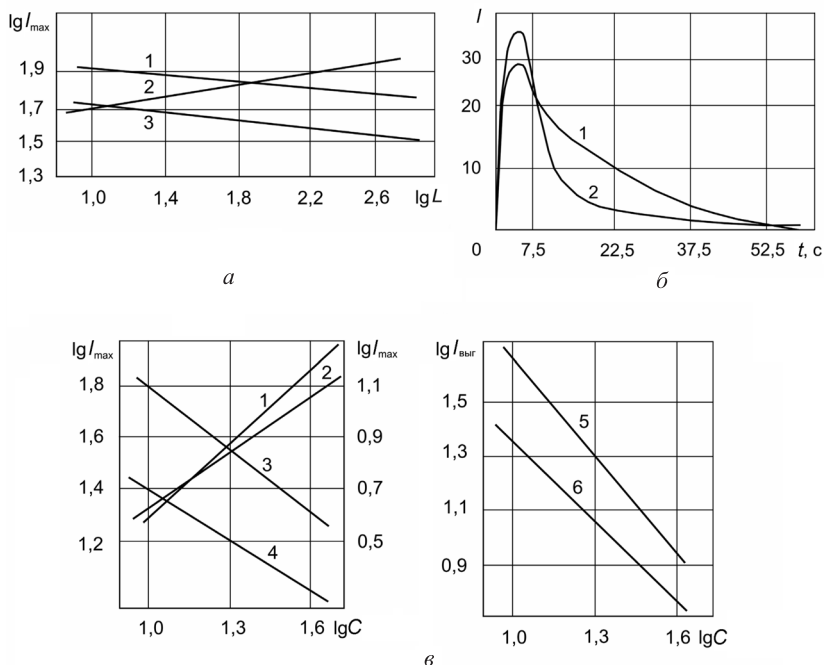


Рис. 4.9. Зависимость максимальной интенсивности линии Zn I 481,0 нм от величины индуктивности контура в низковольтной искре (I), в искре катодной и анодной полярности (2, 3) при $C = 40$ мкФ (а); кривые выгорания цинка (контактно-искровой отбор) получены в искре (образец – анод) при $L = 500$ мкГн (1) и при $L = 0$ (2) (б); зависимость максимальной интенсивности (1, 2), времени ее наступления (3, 4) и времени полного выгорания (5, 6) от величины разрядной емкости (графики 1, 3, 5 получены при $L = 0$; 2, 4, 6 – при $L = 500$ мкГн (в))

При малой индуктивности (кривая 2) интенсивность спектральной линии вначале убывает сильно, а затем резко замедляется, напоминая кривую выгорания для дуги отрицательной полярности. Подобная аналогия режимов низковольтной искры с большой индуктивностью и дуги положительной полярности и соответственно низковольтной искры с малой индуктивностью и дуги катодной полярности, по-видимому, обусловлена общностью процессов поступления вещества электродов в сопоставля-

емых режимах. В катодном режиме дуги и низковольтной искре с малой индуктивностью разрядного контура поступление вещества происходит взрывообразно, в анодном режиме дуги и искры с большой индуктивностью происходит спокойное испарение вещества.

Влияние частоты электрических разрядов на характер выгорания дозированного количества вещества изучалось в электрических режимах генератора ГЭУ-1. В качестве исследуемого элемента был выбран цинк, который наносился на медные электроды электроискровым отбором с цинковой пластины или методом капель из раствора на угольные электроды. В первом случае содержание цинка на электроде составляло 0,11 мг, во втором – 0,2 мг. Подставными электродами служили угольные стержни, заточенные на конус. Аналитический промежуток устанавливался в 1 мм. Единичный импульс тока сохранялся по форме, амплитуде и фазе. Частота электрических разрядов для переменных режимов составляла 100,0; 50,0; 25,0 и 12,5 Гц, для полярных – вдвое меньше.

Анализ полученных кривых в различных режимах генератора ГЭУ-1 показывает, что с увеличением частоты следования электрических разрядов максимальная интенсивность возрастает (табл. 4.3). В качестве примера на рис. 4.10 приведены кривые выгорания, полученные в режимах дуги и искры переменного тока и анодной полярности.

Зависимость максимальной интенсивности от частоты электрических разрядов представлена на рис. 4.11. Наиболее сильно эта зависимость выражена в полярных режимах искры при сжигании проб, приготовленных контактно-искровым переносом (графики 6, 7) и в дуге катодной полярности для проб, дозированных каплями (график 3).

При изменении частоты с 6,25 до 50 Гц в искре катодной полярности интенсивность спектральной линии Zn I 481,0 нм возрастает примерно в 27 раз, анодной полярности – в 13,7 раза, в то время как в искре переменного тока при изменении частоты от 12,5 до 100 Гц – всего лишь в 2,2 раза. В дуге катодной полярности при изменении частоты от 6,25 до 50 Гц максимальная интенсивность увеличивается в 9 раз.

Таблица 4.3. Характер выгорания дозированного количества вещества в зависимости от частоты электрических разрядов

Электрический режим источника света	Ток цепи разряда, А	Частота электрических разрядов, Гц	Среднее значение максимальной интенсивности	Логарифм среднего значения максимальной интенсивности
Низковольтная искра переменного тока	4,0	100,0	42,8	1,63
	3,7	50,0	31,6	1,50
	3,1	25,0	28,0	1,45
	2,9	12,5	19,0	1,28
Низковольтная искра (проба – анод)	4,0	50,0	16,3	1,21
	3,8	25,0	6,8	0,83
	3,6	12,5	3,7	0,57
	3,4	6,25	1,2	0,07
Низковольтная искра (проба – катод)	4,0	50,0	27,4	1,44
	3,6	25,0	17,5	1,24
	3,3	12,5	5,7	0,76
	3,2	6,25	1,0	0,02
Дуга переменного тока	4,0	100,0	37,4	1,57
	3,3	50,0	24,4	1,39
	2,5	25,0	17,8	1,25
	1,6	12,5	10,0	1,00
Дуга постоянного тока (проба – анод)	4,0	50,0	87,6	1,90
	2,7	25,0	50,0	1,70
	2,0	12,5	39,5	1,60
	1,4	6,25	27,6	1,44
Дуга постоянного тока (проба – катод)	4,0	50,0	84,2	1,93
	2,9	25,0	61,5	1,79
	2,0	12,5	50,4	1,70
	1,4	6,25	38,7	1,59

Наблюдаемое увеличение интенсивности с ростом частоты электрических разрядов можно объяснить более эффективным использованием вещества в зоне разряда. При меньшей частоте разрядов пары успевают частично диффундировать из зоны разряда к моменту следующего импульса тока. Время наступления максимальной интенсивности увеличивается с понижением частоты электрических разрядов. Особенно отчетливо эта зависи-

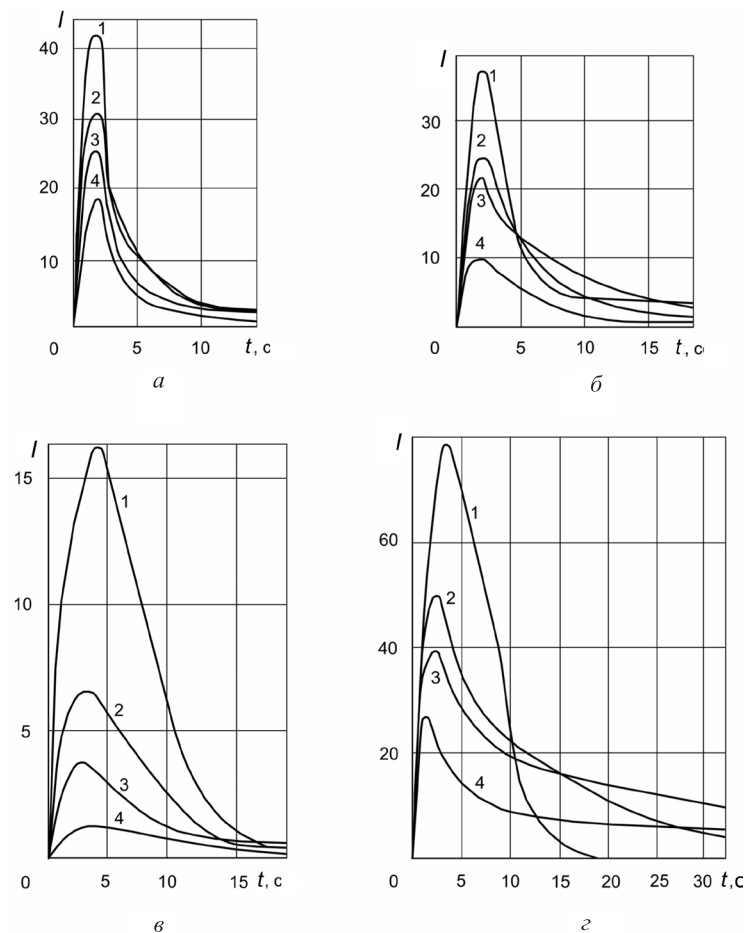


Рис. 4.10. Кривые выгорания дозированного цинка (контактно-искровой отбор) в искре и дуге переменного тока (*а, б*); в искре и дуге анодной полярности (*в, г*). Кривые 1, 2, 3, 4 получены при частоте импульсов соответственно 100,0; 50,0; 25,0; 12,5 Гц (*а, б*) и 50,0; 25,0; 12,5; 6,25 Гц (*в, г*)

мость наблюдается при сжигании проб, нанесенных каплями на угольные электроды.

С увеличением скважности электрических разрядов (уменьшение частоты) процесс выгорания вещества замедляется.

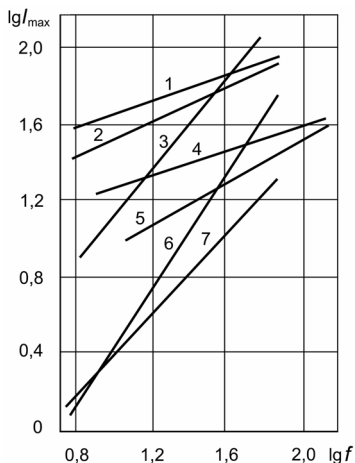


Рис. 4.11. Зависимость максимальной интенсивности от частоты электрических разрядов в дуге и искре катодной (1, 6) и анодной (2, 7) полярности; в искре и дуге переменного тока (4, 5) (контактно-искровой отбор); в дуге катодной полярности (3) (дозирование каплями)

Кривые, приведенные к удельному времени выгорания (одинаковое число импульсов в единицу времени), показывают, что время наступления максимумов интенсивности меньше для кривых, принадлежащих к большей

скважности. На рис. 4.12, а показаны кривые, по которым строились приведенные кривые, представленные на рис. 4.12, б. Кривая 1 (рис. 4.12, б) соответствует начальной частоте 50,0 Гц; 2 – 25,0; 3 – 12,50; 4 – 6,25 Гц. Логарифмы максимальных интенсивностей приведенных кривых для указанных частот равны 1,33; 1,48; 1,70 и 1,90 при времени их наступления в 8,2; 3,69; 1,64 и 1,02 с соответственно.

При одинаковых режимах разряда приведенные кривые ведут себя закономерно: чем реже следуют разряды, тем раньше наступает максимум интенсивности. Можно допустить существование на электродах процессов, ускоряющих поступление вещества при увеличении пауз между разрядами. Такое благоприятное влияние возможно оказывают химические процессы на медных электродах с отобраным цинком. Видимо образуются окисные пленки в зоне электрода, поражаемого разрядом. Там, где пленки образовывались сильнее, ускоряется поступление вещества. Пленки локализуют разряд.

На точность определения времени наступления максимальной интенсивности и ее величины может влиять инерционность системы регистрации. В связи с этим для проверки правильности полученных результатов проведено сравнение методов реги-

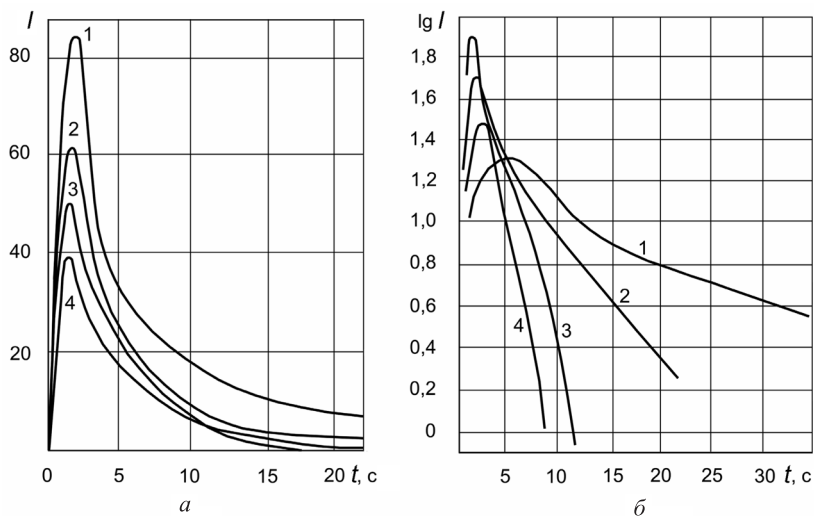


Рис. 4.12. Кривые выгорания дозированного цинка (1–4), полученные в дуге при катодной полярности образцов при частоте разрядов 50,0; 25,0; 12,5 и 6,25 Гц (а); те же кривые, приведенные к частоте 25,0 Гц (б)

страции интенсивности спектральной линии Zn I 481,0 нм в процессе выгорания дозированного количества цинка (табл. 4.4). В первом случае использовался самописец, во втором – электронно-лучевой осциллограф. В этом случае сигнал подавался непосредственно с фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-18А) на вход осциллографа с входным сопротивлением 0,5 МОм. Время пробега электронного луча по горизонтали составляло 10 с, при чувствительности регистрации 30 мВ/мм.

На рис. 4.13 приведены осциллограммы, полученные при частоте дуговых вспышек 50,0; 25,0; 12,5 и 6,25 Гц. Проба сжигалась на угольных электродах (0,2 мг цинка). На рис. 4.14 представлены графики зависимости логарифма времени наступления максимальной интенсивности и логарифма максимальной интенсивности от логарифма частоты электрических импульсов. Прямая 1 построена по данным, полученным при регистрации интенсивности на самописце, прямая 2 – на осциллографе. В первом случае использовались усредненные данные пяти

Таблица 4.4. Зависимость максимальной и интегральной интенсивностей (Zn I 481,0 нм) от количества дозированного цинка и величины аналитического промежутка

Режим источника света	Ток разряда, А	Разрядная емкость, мкФ	Чувствительность схемы регистрации	Количество сжигаемого цинка, мг	Среднее значение максимальной интенсивности	Среднее значение интегральной интенсивности	Аналитический промежуток, мм
Дуга переменного тока	2,4	—	100 : 1	0,0144	82,7	49,8	1,5
	2,4	—	100 : 1	0,0090	58,8	33,2	1,5
	2,4	—	100 : 1	0,0046	35,9	20,6	1,5
	2,4	—	100 : 1	0,0022	22,5	13,2	1,5
Искра переменного тока	2,0	20	50 : 1	0,0144	76,2	36,6	1,5
	2,0	20	50 : 1	0,0090	53,2	23,5	1,5
	2,0	20	50 : 1	0,0046	28,7	12,8	1,5
	2,0	20	50 : 1	0,0022	13,8	6,0	1,5
Искра катодной полярности (образец – катод)	4,	40	100 : 1	0,2	73,3	37,1	3,75
	4,0	40	100 : 1	0,2	65,5	33,9	3,0
	4,0	40	100 : 1	0,2	55,5	30,2	2,25
	4,0	40	100 : 1	0,2	41,8	22,9	1,5
	4,0	40	100 : 1	0,2	23,3	13,5	0,5

измерений, во втором – без усреднений. С учетом возможных погрешностей рисунки указывают на тождественность обоих методов регистрации.

Исследование выгорания вещества в зависимости от скажности электрических разрядов позволяет также предположить, что скорость диффузии вещества в паузы между разрядами сильно замедляется по сравнению со скоростью диффузии вещества в процессе разряда. Возможно, что при некоторой достаточно малой частоте разрядов используемое вещество успеет практически полностью диффундировать из межэлектродного промежутка. Зная эту частоту, можно определить скорость диффузии вещества из зоны разряда.

Влияние величины аналитического промежутка на процесс выгорания дозированного количества вещества изучалось в дуге переменного тока и в полярных режимах дуги, а также в низковольтной искре катодной полярности. Указанные режимы по-

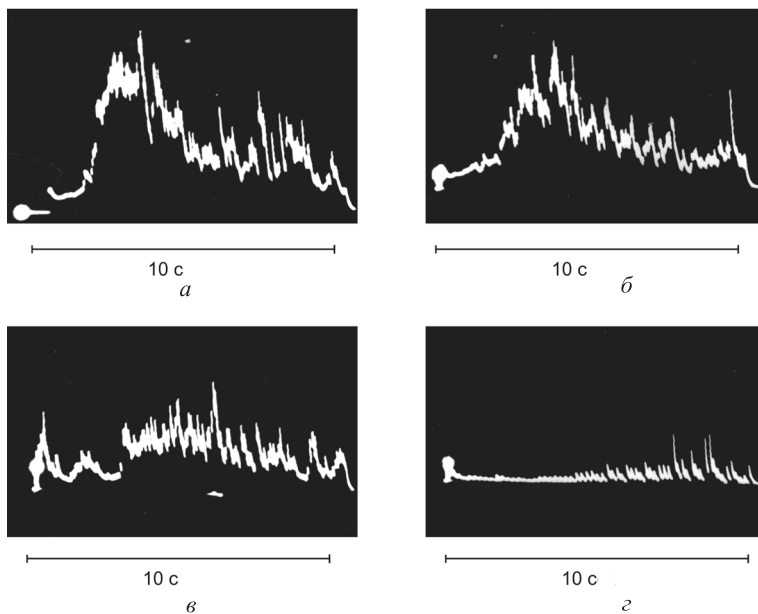


Рис. 4.13. Осциллограммы кривых выгорания, снятые при частоте электрических разрядов: *a* – 50,0 Гц; *б* – 25,0; *в* – 12,5; *г* – 6,25 Гц

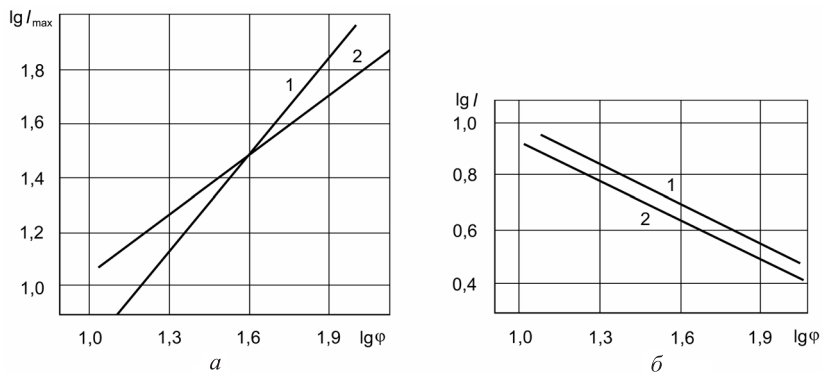


Рис. 4.14. Зависимость максимальной интенсивности (*a*) и времени ее наступления (*б*) от частоты разрядов. Графики получены на самописце ЭПП-09 (1); и на осциллографе ЭНО-1 (2)

лучали от ГЭУ-1. Дозированное количество цинка наносилось на угольные электроды. Вспомогательными электродами служили угольные стержни, заточенные на конус. При изменении длины аналитического промежутка всегда соблюдалось равномерное освещение входной щели спектрографа. Анализ полученных кривых выгорания показал, что с увеличением аналитического промежутка максимальная и интегральная интенсивность для линии цинка $Zn\ I\ 481,0\text{ нм}$ повышается, как и скорость выгорания вещества (табл. 4.5). На рис. 4.15, *а* приведена зависимость максимальной интенсивности от величины аналитического промежутка, которая наиболее сильно проявляется в анодном режиме дуги (линия 4). Тангенс угла наклона прямой линии равен 1,8. Изменение промежутка от 0,75 до 3,75 мм вызывает увеличение максимальной интенсивности в этом режиме в 18 раз. Наименьшая зависимость максимальной интенсивности от величины промежутка имеет место при сжигании пробы в искре катодной полярности (линия 1). Тангенс угла наклона равен 0,57. В этом случае изменение промежутка от 0,5 до 3,75 мм увеличивает максимальную интенсивность лишь в 3,1 раза. Еще меньше влияние длины аналитического промежутка на максимальную интенсивность наблюдается для искровой линии $Zn\ II\ 492,4\text{ нм}$ (линия 5). Изменение промежутка от 0,75 до 3 мм повышает максимальную интенсивность примерно в 2,5 раза.

Время наступления максимальной интенсивности зависит от величины аналитического промежутка. Из рис. 4.15, *б* видно, что с увеличением промежутка время наступления максимумов возрастает. Для одного и того же промежутка время наступления максимальной интенсивности различно для разных режимов источника. Наименьшее время наступления максимума наблюдается при сжигании пробы в дуге переменного тока, наибольшее в искре катодной полярности. Параллельный ход линий 1–4, (рис. 4.15, *б*), свидетельствует о том, что характер изменения времени наступления максимумов в зависимости от длины промежутка для всех электрических режимов одинаков при использовании дуговой линии $Zn\ I\ 481,0\text{ нм}$, для искровой линии $Zn\ II\ 492,4\text{ нм}$ наблюдается обратная зависимость (линия 5).

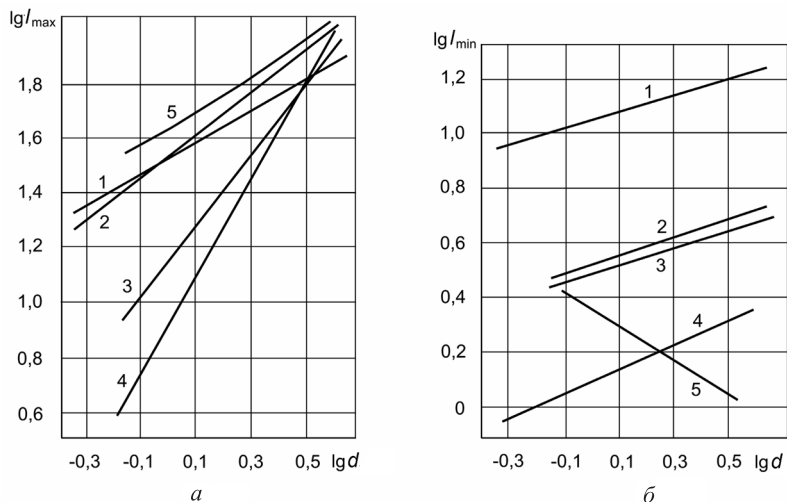


Рис. 4.15. Зависимость максимальной интенсивности (*a*) и времени ее наступления (*б*) от величины аналитического промежутка в искре катодной и переменного тока, катодной и анодной полярности (2–4)

При изменении аналитического промежутка наблюдается незначительное изменение тока (0,1–0,2 А). Естественно считать, что такое изменение тока не может существенно отразиться на изменении интенсивности спектральных линий, а следовательно, и объяснить наблюдаемые изменения интенсивности в зависимости от промежутка.

Описанные выше зависимости интенсивности спектральных линий от промежутка могут быть объяснены с учетом двух обстоятельств: увеличение размеров светящегося облака может способствовать увеличению интенсивности всех спектральных линий, уменьшение же его температуры может увеличивать интенсивность дуговых линий и уменьшать интенсивность искровых. О понижении температуры с увеличением длины промежутка свидетельствует более слабое увеличение интенсивности искровой линии $Zn II$ 492,4 нм (рис. 4.15, *a*, линия 5) и аномальное наступление для этой линии максимальной интенсивности (рис. 4.15, *б*, линия 5).

Таблица 4.5. Характер выгорания дозированного количества вещества в зависимости от величины аналитического промежутка

Электрический режим источника света	Напряжение на фотомножителе, В	Чувствительность усилителя схемы	Величина аналитического промежутка, мм	Аналитическая линия, нм	Максимальная интенсивность аналитической линии, отн. ед.	Время наступления максимальной интенсивности, с
Дуга анодной полярности (образец – анод) $I = 1,9 \text{ А}$	800	100 : 1	3,75	Zn I 481,0	76,3	4,9
	800	100 : 1	3,0		51,5	4,4
	800	100 : 1	2,25		40,6	4,1
	800	100 : 1	1,5		18,7	3,5
	800	100 : 1	0,75		4,2	3,3
Дуга катодной полярности (образец – катод) $I = 1,8 \text{ А}$	840	100 : 1	3,75	Zn I 481,0	75,2	5,2
	840	100 : 1	3,0		62,4	5,0
	840	100 : 1	2,25		43,2	4,2
	840	100 : 1	1,5		25,2	3,7
	840	100 : 1	0,75		10,4	3,2
Искра катодной полярности (образец – катод), $C = 40 \text{ мкФ}$, $I = 4 \text{ А}$	900	100 : 1	3,75	Zn I 481,0	73,3	16,5
	900	100 : 1	3,0		65,5	16,5
	900	100 : 1	2,25		55,5	14,2
	900	100 : 1	1,5		41,8	13,5
	900	100 : 1	0,5		23,2	9,0
Искра переменного тока, $C = 20 \text{ мкФ}$, $I = 2 \text{ А}$	940	50 : 1	3,0	Zn II 492,4	93,5	1,3
	940	50 : 1	2,25		74,2	1,4
	940	50 : 1	1,5		56,3	2,0
	940	50 : 1	0,75		40,7	2,3
Дуга переменного тока, $I = 2 \text{ А}$	900	100 : 1	3,0	Zn I 481,0	79,0	2,2
	900	100 : 1	1,5		54,5	1,5
	900	100 : 1	0,5		19,0	1,0

Пр и м е ч а н и е. Приведены средние значения из 10 измерений.

Материал постоянного электрода в известной степени определяет состав газового облака, его температуру, скорость испарения вещества анализируемого объекта и т. д. Поэтому роль постоянного электрода в общем звене процессов, определяющих изменение интенсивностей спектральных линий, весьма существенна. Влияние материала постоянного электрода исследова-

лось нами при сжигании дозированного количества цинка (0,2 мг) в дуге анодной полярности с подставными угольными и медными электродами. Ток дуги составлял 1 А, аналитический промежуток – 1,5 мм. Постоянные электроды диаметром 6 мм затачивались на конус с углом заточки 35°.

Как видно из рис. 4.16, ход кривых выгорания различен, различна скорость нарастания интенсивности и ее спад после наступления максимума. Времена наступления максимумов и их величины также различны: при подставных медных электродах максимальная интенсивность больше и максимум наступает раньше, чем при подставных угольных электродах. Величина аналитического промежутка после завершения выгорания изменялась для медного электрода на 0,3 мм, для угольного – на 1,35 мм. Этим в определенной мере можно объяснить наблюдаемое различие в ходе кривых выгорания, особенно в конечной их стадии, где в случае подставного угольного электрода спад замедляется. На этом же рисунке показан ход выгорания цинка с подставными электродами, заточенными на конус с углами заточки 35 и 80° (кривые 2, 4), на усеченный конус с площадкой 3,0 мм² (кривая 5) и на полусферу с радиусом кривизны 2,5 мм (кривая 3).

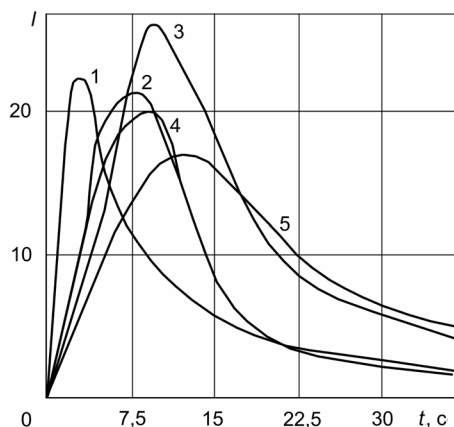


Рис. 4.16. Влияние материала и формы заточки противозлектродов на характер кривых выгорания при медных (1) и угольных (2–5) электродах

Из рисунка видно, что форма заточки подставных угольных электродов существенно влияет на характер поступления вещества. Наибольшая максимальная интенсивность наблюдается при применении угольного электрода, заточенного на полусферу, наименьшая – для усеченного конуса. Скорость нарастания и спада интенсивности наименьшая при подставном угольном электроде, заточенном на усеченный конус. Наблюдаемые различия в характере кривых выгорания можно объяснить различной конфигурацией электрического поля в аналитическом промежутке. Для более однородных электрических полей снижается «блуждание» электрического разряда по поверхности электродов, что стабилизирует условия поступления вещества в газоразрядное облако. Подобные условия наиболее сильно выражены при применении электродов с полусферической заточкой, так как нижний электрод имеет лунку такого же радиуса кривизны, что и подставной электрод.

4.4. Исследование одновременного поступления смеси химических элементов в плазму разряда

С целью дальнейшего изучения закономерностей выгорания вещества исследовалось одновременное поступление смеси химических элементов в плазму разряда.

Химические элементы (Si, Ba, Mn, Al, Fe, Pb, Cr, Mo, Ni) наносились из растворов на угольные электроды последовательно в виде капель. Каждый последующий раствор наносился после высыхания предыдущего. Концентрация элементов в капле для каждого раствора составляла 0,02 мг. Угольные электроды предварительно смазывались органическим клеем (полистирол в бензоле). Для прочного закрепления сухого остатка применялся водный раствор сахарозы, который также в виде капель наносился на электроды. Приготовленные таким образом пробы исследовались в дуге катодной полярности (образец – катод) при силе тока 1,1 А. Временную развертку спектров получали путем фотографирования спектров на движущуюся фотопластинку на спектрографе ИСП-30. Для усреднения результатов и получения

нормальных почернений сжигалось последовательно 100 одинаковых проб, спектры которых налагались один на другой. Входная щель спектрографа, ширина которой составляла 27 мкм, ограничивалась по высоте до 0,5 мм.

Показано, что выгорание различных элементов происходит с разными скоростями. Время наступления максимумов также различно для разных элементов. При сжигании смеси в режиме низковольтной искры иногда наблюдались вторичные максимумы. Их возникновение можно объяснить неполным выгоранием вещества вследствие большой локальности электрических разрядов. В дуге, где проба сжигалась полностью в первые моменты действия разряда, вторичных максимумов не наблюдалось.

Для выяснения факта, влияет ли вид химического соединения элемента на величину максимальной интенсивности, изучалось выгорание элементов (Cu, Zn, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) в различных химических соединениях. В табл. 4.6 приведены результаты проведенных исследований (среднее из 10 измерений).

4.5. Влияние щелочных металлов на интенсивность спектральных линий

Большое влияние на максимальную интенсивность оказывают щелочные металлы независимо от того, входят ли они в химическое соединение или присутствуют в виде примесей. Влияние соединений щелочных элементов, или носителей, на максимальную интенсивность спектральных линий изучалось для марганца, железа и стронция, которые брались в следующих соединениях: $MnSO_4$, $Fe(NO_3)_3$ и $SrCl_2$. В качестве носителей использовались галоидные соединения щелочных металлов: LiCl, NaCl, KCl, RbBr и $CsClO_4$. Исследования проводились в дуге переменного тока.

На рис. 4.17 представлены кривые выгорания марганца, стронция и железа, цинка и кобальта. Из рисунка видно, например, что при сжигании одного и того же количества марганца, стронция и железа максимальная интенсивность линий Mn I 403,0, Sr I 460,7 и Fe I 438,9 нм сильно зависит от рода носителя,

Таблица 4.6. Влияние химического соединения элементов на максимальную интенсивность спектральных линий

Химическое соединение	Количество элемента в пробе, мг	Аналитическая линия, нм	Среднее значение максимальной интенсивности, отн. ед., дуга	Средняя относительная ошибка воспроизведения максимальной интенсивности, % дуга	Среднее значение максимальной интенсивности, отн. ед., искра	Средняя относительная ошибка воспроизведения максимальной интенсивности, % искра
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0,001	Cu I 510,5	76	12,1	56	7,7
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,001		59	9,3	51	13,8
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,001		43	8,8	46	5,3
Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	0,001	Zn I 481,0	87	6,0	48	6,0
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,001		56	6,0	40	3,3
ZnCl ₂	0,001		42	3,3	38	4,1
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,001	Sr I 460,7	22	3,6	32	6,3
SrCl ₂ ·6H ₂ O	0,002		56	17,5	63	6,0
Sr(NO ₃) ₂	0,002		53	9,0	44	5,9
Sr(CH ₃ COO) ₂	0,002	Ba I 455,4	44	6,5	41	4,3
Ba(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	0,003		82	5,7	64	3,8
Ba(NO ₃) ₂	0,003		74	5,4	51	8,1
BaCl ₂ ·2H ₂ O	0,003		70	10,3	48	6,2

$K_2Cr_2O_7$	0,002	Cr I 425,4	85	8,2	77	8,6
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0,002		30	7,4	40	2,0
$Cr(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	0,002		25	1,9	44	1,0
$KMnO_4$	0,001	Mn I 403,0	81	6,0	88	2,1
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0,001		54	1,9	56	2,0
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	0,001		33	10,2	36	2,3
$K_3[Fe(CN)_6]$	0,002	Fe I 438,9	94	12,5	–	–
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	0,002		14	5,0	40	5,8
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0,002		27	5,0	79	7,8
$FeCl_3$	0,002	Fe I 438,9	18	3,0	54	6,3
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,002	Co I 411,8	87	6,5	45	10,2
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0,002	Co I 411,8	69	5,3	41	8,3
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0,002		54	11,8	31	9,1
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,001	Ni I 471,4	40	3,7	71	9,2
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0,001		38	5,0	67	10,1
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0,001		35	6,0	65	11,0

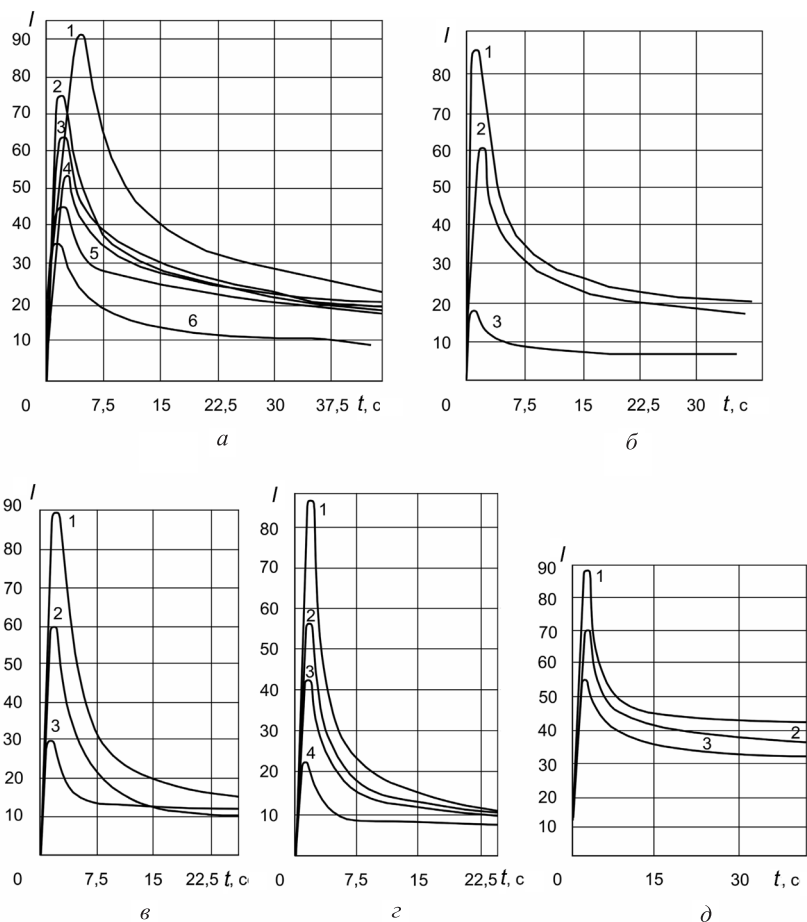


Рис. 4.17. Кривые выгорания марганца (а), стронция (б), железа (в), цинка (г) и кобальта (д) в зависимости от рода носителей. Номера проставлены на рисунках вдоль ординаты: а – 1 – $\text{MnSO}_4 + \text{CsClO}_4$, 2 – $\text{MnSO}_4 + \text{RbBr}$, 3 – $\text{MnSO}_4 + \text{KCl}$, 4 – $\text{MnSO}_4 + \text{NaCl}$, 5 – $\text{MnSO}_4 + \text{LiCl}$, 6 – MnSO_4 ; б – 1 – $\text{SrCl}_2 + \text{RbBr}$, 2 – $\text{SrCl}_2 + \text{KCl}$; в – 1 – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{RbBr}$, 2 – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{KCl}$; г – 1 – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3 – ZnCl_2 , 4 – $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; д – 1 – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3 – $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

причем максимальная интенсивность линий тем больше, чем больше атомный вес щелочного металла. Это можно объяснить

ролью диффузии ионов и атомов из газоразрядной плазмы. Известно [21], что диффузия изменяет температуру разряда и среднее время пребывания в нем атомов. Скорость диффузии должна уменьшаться с увеличением атомного веса щелочного элемента. Возрастание интенсивности линий в присутствии более тяжелых атомов объясняется увеличением времени пребывания атомов в разряде за счет снижения скорости их диффузии [20].

Исследования показали, что максимальная интенсивность, время ее наступления, скорость выгорания в ряде случаев зависят от вида химического соединения, в который входит исследуемый элемент, от присутствия щелочных элементов (носителя) в пробе или в виде примеси. Все это желательно учитывать при проведении эмиссионного спектрального анализа проб.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОКРЫТИЙ И ПОСЛОЙНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

Развитие новой техники требует применения различных видов покрытий, к которым предъявляются высокие эксплуатационные требования. Для контроля толщины и элементного состава покрытий и послойного распределения элементов широко применяются спектральные экспресс-методы, обладающие высокой точностью. Они используют плазму электрических разрядов, в основном базируются на регистрации времени электрического пробоя покрытия, достижения равной интенсивности аналитических спектральных линий, регистрации максимальной интенсивности, которые пропорциональны толщине покрытий. Материал выгораемого покрытия соответствует величине ограниченной массы пробы. Ниже рассмотрен ряд спектральных методов контроля однослойных и многослойных покрытий. Приведены результаты разработки и внедрения в производство спектральных методик определения толщин никелевых (от 0,5 до 6 мкм), медных (от 1 до 12 мкм), хромовых (от 3 до 8 мкм) и серебряных (от 0,6 до 3 мкм) покрытий [42].

5.1. Экспресс-контроль толщины металлических покрытий

Показана возможность спектрального анализа толщины металлических покрытий по максимальной интенсивности аналитической спектральной линии, регистрируемой при временном разрешении спектра на фотоэлектрическом стилометре ФЭС-1. Существование аналогичной зависимости максимальной интен-

сивности от концентрации для массивных металлических образцов дает возможность использовать последние в качестве эталонов для определения толщин покрытий.

Источником возбуждения спектров служит генератор ГЭУ-1. Спектры получают с помощью стилометра ФЭС-1, в котором в канале разложенного света фотоэлемент заменен фотоумножителем ФЭУ-18А. Запись интенсивности линии осуществляется посредством самописца ЭПП-0,9.

Для определения толщин перечисленных выше покрытий используется тот же режим генератора ГЭУ-1; низковольтная искра катодной полярности, емкость разрядного контура 14 мкФ, индуктивность 500 мкГн, сила тока 1,8 А. Подставной электрод – медная проволока диаметром 0,7 мм, аналитические линии Ni I 471,4 нм, Cr I 412,2, Ag I 520,4 нм.

Использовались образцы с заданной толщиной покрытий. По этим образцам строятся градуировочные графики в координатах: логарифм максимальной интенсивности $\lg i_{\max} - \lg d$ (d – толщина покрытия).

Градуировочные графики для определения толщин покрытий строятся с использованием медно-никелевых сплавов (рис. 5.1). Каждой концентрации никеля в сплавах придается условное значение толщины металлического покрытия. Можно использовать сплав медь–никель при построении градуировочных графиков для определения не только никеля, но и хрома и серебра. Средняя относительная ошибка единичного определения равна 10%, а при 10 измерениях – 4%.

Изложенная методика определения толщин покрытий по максимумам интенсивности линии не позволяет определять толщину медных покрытий на латунных образцах. В этом случае толщина покрытия опреде-

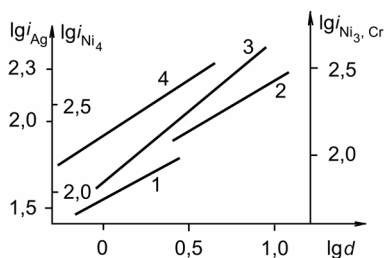


Рис. 5.1. Градуировочные графики для определения толщины покрытий по максимумам интенсивности серебряных (1) и никелевых (4) по латуни, а также хромовых (2) и никелевых (3) по стали

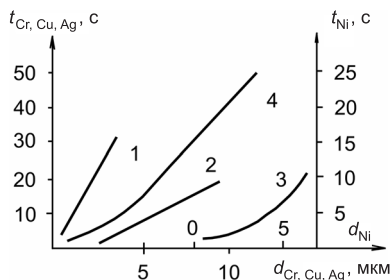


Рис. 5.2. Градуировочные графики для определения толщины покрытий по времени прогорания серебряных (1), хромовых (2), никелевых (3) и медных (4) на латуни

ляется по времени его прогорания. Это время устанавливается по появлению линии основы Zn I 1481,0 нм интенсивность которой, как и в предыдущем случае, регистрируется с помощью ЭПП-0,9. Этим методом также определяются толщины никелевых и серебряных покрытий. По имеющимся эталонным образцам с заданной толщиной строятся графики в координатах: время прогорания – толщина покрытия (рис. 5.2). В дан-

ном случае используется следующий режим генератора ГЭУ-1: низковольтная искра катодной полярности; емкость разрядного контура 4 мкФ; индуктивность 500 мкГн, сила тока 0,2 А.

Средняя относительная ошибка единичного определения по времени прогорания равна 5%, а при 10 измерениях – 2%. Точность определения толщин покрытий можно увеличить, повышая чистоту обработки поверхности изделий, на которые наносятся покрытия.

Сопоставление данных по определению толщин покрытий спектральным и химическим (капельным) методами показало удовлетворительное совпадение результатов. Время, затрачиваемое на определение толщины покрытия спектральным методом, меньше, чем капельным. Спектральный метод позволяет определить толщины покрытия на более мелких деталях.

5.2. Контроль толщины хромовых и никелевых покрытий

Предлагаются следующие методики.

1. Контроль хромовых и никелевых покрытий по стали Ст-50 и латуни ДС-59. Используется дуговой разряд силой тока 1 А, получаемый от генератора ПС-39. Применяются эталоны диаме-

тром 60 мм с покрытием 3 мкм. Каждый эталон используется с двух сторон. Толщины эталонных покрытий, аналитические пары спектральных линий и вероятные ошибки представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Толщины эталонных покрытий, аналитические пары спектральных линий и вероятные ошибки

Вид покрытия и основы	Толщина покрытия, мкм	Длина волны линии покрытия, нм	Длина волны линии основы, нм	Вероятная ошибка определения, %
Хром по латуни	1,0; 3,2; 4,5; 8,0	Cr I 302,4	Zn I 307,6	5,2
Хром по стали	2,7; 4,3; 8,3; 11,2	Cr I 300,5	Fe I 300,7	6,3
Никель по латуни	2,8; 5,7; 11,0; 18,0	Ni I 308,7	Zn I 307,6	4,7
Никель по стали	1,9; 4,9; 9,0; 16,0	Ni I 308,7	Fe I 307,6	5,9

Толщины покрытий выбраны в соответствии с требованием производства, поэтому максимальная толщина никелевых покрытий больше, чем хромовых. Чрезмерное увеличение интервала определяемых толщин не рекомендуется ввиду невозможности определять большие толщины по единой методике [43].

Работа проводится методом трех эталонов. Градуировочные графики строятся в координатах $\Delta S - \lg d$, где ΔS – разность по чернения линий элемента покрытия и линии элемента основы, а d – толщина покрытия в микрометрах. Интенсивность линии элемента покрытия с увеличением его толщины возрастает, а линии элемента основы уменьшается.

В качестве верхнего электрода для всех случаев используется медный пруток диаметром 10 мм, заточенный на усеченный конус с площадкой диаметром 1 мм. Межэлектродный промежуток – 2 мм. Постоянство аналитического промежутка и время экспозиции строго контролируются. Используется спектрограф ИСП-22. Спектры фотографируются на диапозитивные пластинки. Ширина щели спектрографа – 0,02 мм. Экспозиция для всех

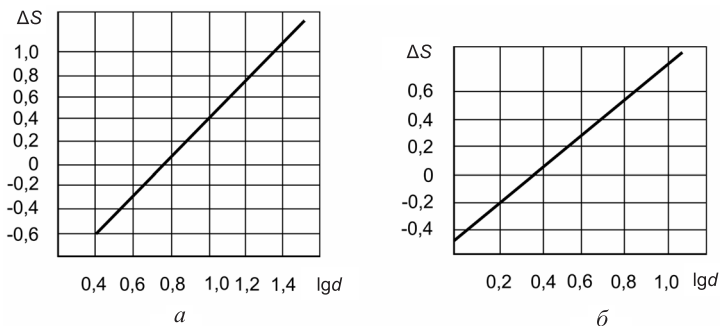


Рис. 5.3. Градуировочные графики для определения толщины покрытий никеля по стали (а) и хрома по латуни (б)

случаев 30 с без обжига. Время экспозиции должно строго выдерживаться.

На рис. 5.3 представлены образцы градуировочных графиков. Точность при 2–3-кратных параллельных определениях выше указанной в таблице удовлетворяет требованиям производства.

Так как площадь поражения покрытия имеет диаметр порядка 1 мм, его можно использовать от 400 до 500 раз.

Перспективно перевести работу по определению толщины покрытий с метода трех эталонов на метод твердого графика.

2. Контроль толщины никелевых и хромовых покрытий по латуни ДС-59. Определение производится на спектрографе ИСП-22 с кварцевой и стеклянной оптикой. В качестве источника света для анализа покрытия менее 3 мкм используется маломощная высокочастотная искра. Интенсивность излучения проектируется на щель спектрографа. Для покрытий толщиной до 50 мкм применяется также высокочастотная искра, для покрытий свыше 50 мкм – искровой режим активированной дуги [44].

Постоянными электродами служат металлические стержни, заточенные на конус, спектр которых не мешает определению спектра данного покрытия.

При определении толщины металлических покрытий используются эталонные покрытия. Вначале фотографируется спектр подложки. После этого на тонкой фотопластинке и при тех же

условиях фотографируются спектры эталонных покрытий. Так как интенсивности спектральных линий материала основы изделия и эталонных покрытий зависят от толщины покрытия, то визуальное сопоставление этих интенсивностей для изделия и эталонов позволяет достаточно точно оценить толщину покрытия исследуемого изделия. Точное же определение толщины покрытия производится по градуировочному графику, построенному для эталонов.

Предполагаемая методика применима к оценке разнотолщинности покрытия на поверхности изделия. Последнее обстоятельство с применением экспресс-приемов работы на спектрографе позволяет осуществить также контроль процесса нанесения покрытий.

Контроль толщины хромовых и никелевых покрытий по меди, никелевых по стали проводится на кварцевом спектрографе ИСП-22 и микрофотометре МФ-2. Спектры фотографируются на диапозитивные пластинки с временем экспозиции 40 с. Подставные электроды заточены на конус 60°. Используется метод трех эталонов. Толщины покрытий не превышают 25 мкм. Применяется генератор ПС-39 с блокировочной емкостью 30 мкФ. Сила тока 1,0 А, дуговой промежуток 1,0 мм. Зоны поражения имеют круглую форму диаметром 0,5 мм. В табл. 5.2 приведены данные исследуемых образцов.

Таблица 5.2. Характеристика образцов, применявшихся в исследованиях

Номер образцов	Материал основы	Вид покрытия	Толщина покрытия, мкм
1–5	Латунь	Никель	2,0; 4,0; 6,8; 12,4; 22,4
10–15	Углеродистая сталь	Никель	1,4; 5,0; 9,94; 15,85; 23,03
16–20	Латунь	Хром	1,0; 1,75; 5,75; 11,0; 20,5

Существенное влияние на результаты анализа оказывают точность формы подставного электрода и величина дугового промежутка. Используются электроды из электролитической меди, графита и армко-железа. Диаметр электродов равен 8 мм.

Установлено, что материал постоянного электрода сильно влияет на устойчивость горения дуги и точность анализа. Так,

например, при силе тока 1,0 А дуга с медным постоянным электродом на хромовых и никелевых покрытиях возбуждается плохо и ее действие неустойчиво. Это иллюстрирует пунктирная ломаная линия 1 (рис. 5.4, а), представляющая собой градуировочный график для определения толщины никелевого покрытия на латунной основе.

3. Определение толщины хромовых и никелевых покрытий по латуни на стилоскопе. Методика основана на регистрации времени от начала пробоя до момента равенства интенсивности выбранных линий спектра основы и покрытия, которое пропорционально толщине покрытия.

Предварительно по образцам с известной толщиной покрытия строятся градуировочные графики, выражающие зависимость продолжительности пробоя покрытия от его толщины. По оси ординат откладывается время в секундах, а по оси абсцисс –

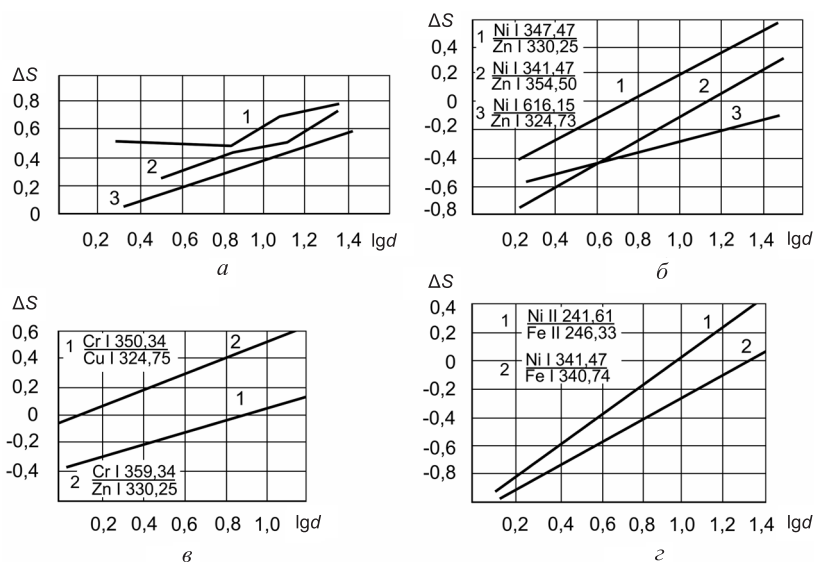


Рис. 5.4. Градуировочные графики для определения толщины никелевого покрытия на латуни с подставным медным (1), графитовым (2) и железным (3) электродами (а), никелевого покрытия с цинковым электродом (б), хромового на латуни с медным электродом (в) и никелевого на железной основе с железным электродом (г)

толщина покрытия в микрометрах. В дальнейшем эти графики служат для определения толщины покрытия анализируемых изделий. Для каждого состава материала покрытия и подложки строится отдельный график.

В качестве примера ниже описаны методики определения толщины никелевого и хромового покрытий на латунной основе. Верхним постоянным электродом служили медные прутки толщиной 10–12 мм, заточенные на острие, искровой промежуток составлял 1 мм. Пробой покрытия осуществлялся низковольтной искрой. Для увеличения интенсивности спектра искра проектировалась конденсором на щель стилоскопа [45]. Окончание пробоя покрытия фиксировалась достижением равенства интенсивности пар линий: для хромового покрытия Zn I 472,2 – Cr I 471,8 нм; для никелевого Zn I 472,2 – Ni I 471,4 нм. Применялся стилоскоп СЛ-1.

Градуировочные графики для определения толщины хромового и никелевого покрытий на латунной подложке представлены на рис. 5.5. Вертикальные черточки на графиках показывают области рассеяния результатов анализа при повторных наблюдениях.

Предлагаемая методика определения толщины металлических покрытий на стилоскопе позволяет с малыми затратами времени не только определить абсолютную величину толщины

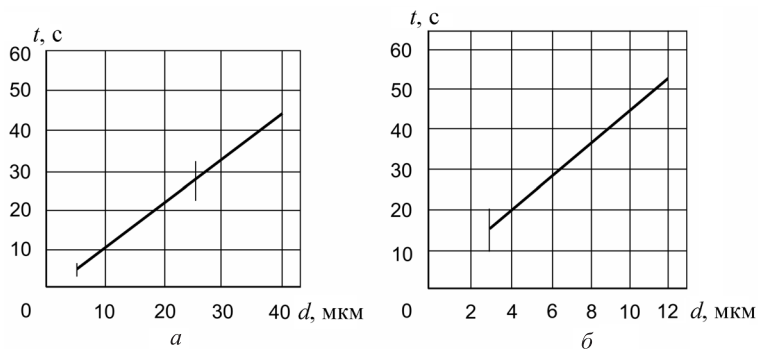


Рис. 5.5. Градуировочные графики для стилоскопического определения толщины хромового (а) и никелевого (б) покрытий на латунной подложке

покрытия, но и оценить степень равномерности его распределения по поверхности изделия. Установка контрольных пластинок (так называемых свидетелей) в гальванической ванне и последующее определение с помощью стилоскопа толщины покрытия и равномерности его распределения позволяют осуществить экспресс-контроль работы ванны, а также не подвергать разрушению изделия.

4. Экспресс-методика определения толщины никелевых покрытий на меди. Предлагается методика определения толщины никелевого покрытия в интервале толщин 0,1–20 мкм с применением стилоскопа СЛП-1 и переносного генератора ПДГ-1.

Эта методика, как и приведенная выше, основана на регистрации времени от начала действия разряда на покрытие до выравнивания интенсивностей аналитических линий покрытия и основы. Используется дуговой режим генератора ПДГ-1.

Стабильность разряда устанавливают регулировкой промежутка разрядника. Постоянный электрод – медный стержень диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус с площадкой диаметром ≤ 1 мм. Величину межэлектродного промежутка, равную 1 мм, устанавливают по шаблону. Аналитическая пара линий Ni I 471,4 – Cu I 470,5 нм. Предварительно по образцам с известной толщиной покрытия строят градуировочный график в координатах, где t – время, с; d – толщина покрытия, мкм. Его необходимо проверять один раз в смену по эталону. Среднеарифметическая ошибка для покрытия от 0,1 до 20 мкм составляет $\pm 3,85\%$ [46].

Распространение описанных приемов на область исследования металлических покрытий еще более расширяет круг задач, решаемых методами спектрального анализа, в частности с помощью стилоскопа.

5.3. Применение низковольтной скользящей искры для анализа тонких нихромовых пленок

При разработке и производстве пленочных резисторов требуется определение состава пленок, нанесенных на керамические основания. Растворимые пленки можно анализировать хи-

мическими и спектрохимическими методами. Однако это нежелательно, так как уже в процессе получения или последующей термообработки они образуют стабильные компаунды, не поддающиеся полному химическому отделению от подложки, и не удаляются с нее механическими средствами. Получение спектров от пленок без их растворения также связано с рядом трудностей из-за отсутствия проводимости подложки, а также из-за того, что спектр подложки имеет сложный состав и не позволяет определить элементы тонких пленок. В связи с этим предлагается метод «скользящей» искры, основанный на том, что межэлектродный промежуток замыкается цилиндрическим изделием с покрытием. Разряд происходит вдоль его поверхности с хорошей стабильностью горения при больших расстояниях между электродами [47].

При определении состава покрытий, нанесенных на диэлектрические основания, спектры пленок получают непосредственно, минуя стадию отделения их от подложки. Это значительно сокращает продолжительность анализа и дает возможность анализировать состав как растворимых, так и нерастворимых пленок. Исследуемые образцы имели цилиндрическую форму, на внешнюю боковую поверхность которых были нанесены тонкие никромовые пленки толщиной от сотых до десятых долей микрометра. Содержание никеля и хрома в пленках составляло несколько десятков процентов. Способ введения пленок в разряд показан на рис. 5.6.

Условия анализа: генератор ДГ-1, режим низковольтной искры, 1 цуг на полупериод тока, сила тока в цепи питания трансформатора 0,1 А, сила тока искры 3 А, расстояние между электродами 5 мм. Во избежание возникновения искры со стороны образца, не обращенной к спектрографу, межэлектродное расстояние выбирается меньше диаметра образца, величина зазора

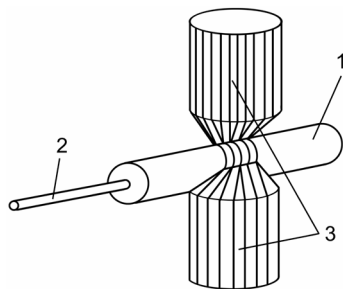


Рис. 5.6. Способ введения в разряд низковольтной искры: 1 – анализируемый образец; 2 – держатель; 3 – угольный электрод

разрядника 1 мм, экспозиция 50 с. Аналитическая пара линий Cr I 360,5 – Ni I 361,9 нм. Спектры фотографируются на спектрографе ИСП-22 с трехлинзовой системой освещения щели. На средней линзе устанавливается ограничительная диафрагма 5 мм. Ширина щели спектрографа 0,015 мм. Использовались спектральные фотопластинки типа П чувствительностью 20 ед. ГОСТа.

Эталоны готовились испарением в вакууме смесей порошков никеля и хрома в заданном соотношении на керамические основания таких же размеров, что и производственные образцы.

Изучалось влияние термической обработки пленок на интенсивность линии анализируемых элементов. На одной пластинке фотографировали спектры прокаленных и непрокаленных пленок. По полученным спектрам строили градуировочные графики (рис. 5.7).

Совпадение этих графиков указывает на возможность анализа нерастворимых пленок по растворимым эталонным пленкам, состав которых анализировали спектрохимическим методом.

Воспроизводимость метода определяется многократным анализом пленок одного состава. Относительная среднеквадратическая ошибка воспроизводимости – 4%. Кроме того, проводился параллельный анализ двух половинок одного образца в «скользящей» искре и спектрохимическим методом. Расхождение результатов, полученных этими методами, составляет ≤ 5 отн. %.

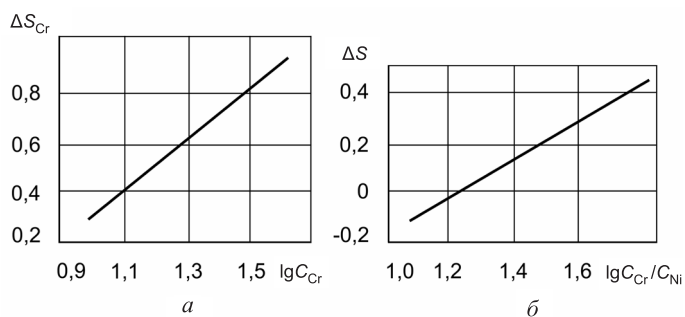


Рис. 5.7. Градуировочные графики: $a - \Delta S_{Cr} - \lg C_{Cr}$; $b - \Delta S - \lg C_{Cr}/C_{Ni}$ для определения состава нихромных пленок прокаленных и непрокаленных эталонов

5.4. Спектральное определение состава наплавов, покрытий и напылений в широком диапазоне концентраций элементов

При определении химического состава наплавов, покрытий и напылений анализ затруднен отсутствием подходящего состава эталонов. Рассмотрим спектральный метод определения состава наплавов, покрытий и напылений в возможно большем интервале концентраций составляющих элементов [48].

Анализ проводили с помощью кварцевого спектрографа средней дисперсии ИСП-30 и генератора искры ИГ-3. Режим съемки спектров подбирался таким образом, чтобы в возможно большей степени исключить влияние основы пробы и «третьих» составляющих. Для этого был выбран угольный подставной электрод, который служил нижним электродом.

Анализируемый образец использовали в качестве верхнего электрода. Линии электрода принимали за линии внутреннего стандарта. Чтобы уменьшить неравномерность распределения испаряющихся элементов в облаке разряда по его высоте, был выбран малый разрядный промежуток 0,8 мм (устанавливался по шаблону). Заточка угольных электродов диаметром 6 мм на полусферу также производилась по шаблону ($R = 4$ мм) для достижения возможно более полной стандартизации разряда. Экспозиция задавалась по реле времени. Для снижения наклона градуировочных кривых выбрано верхнее расположение образца в штативе.

Разработана методика определения хрома, никеля, вольфрама, марганца, алюминия, железа и титана. Каждый элемент определялся отдельно. Подбирались эталонные образцы из стандартных образцов сталей ВНИИСО для спектрального анализа и из образцов сплавов и ферросплавов, проанализированных химическим способом, а также образцы технически чистых металлов.

В качестве эталонов для определения никеля использовали образцы ВНИИСО 51, 91а, 311а и образец никеля металлического; хрома – образцы 51, 56, 57, 494а, 91а и образец феррохрома (71,8% хрома); титана – образцы 91а, 311а и образец сплава

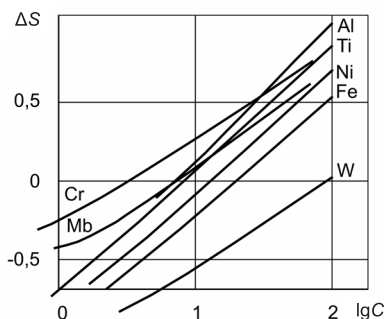


Рис. 5.8. Градуировочные графики контроля элементного состава наплавок, покрытий

ВТ (88% титана); железа – образцы ВНИИСО 124–4, 124–1, 91а, образец феррохрома (28% железа) и образец низколегированной стали (около 100% железа); марганца – образцы 56,491а, 494а и образец ферромарганца (61% марганца); вольфрама – эталоны ВНИИСО 56, 57, образцы сплавов Р6М5 и Р18 (5,8 и 18,5% вольфрама соответственно) и образец вольфрама металлического (около 100 % вольфрама); алюминия – образцы сплавов Х23Ю5А и ЮНД (5,2 и 11,7% алюминия соответственно) и образец чистого алюминия.

Эталонные образцы подобраны таким образом, чтобы каждый образец участвовал в построении графиков двух или нескольких элементов, поэтому для получения 28 точек требуется лишь 19 образцов.

Генератор искры ИГ-3 включался по сложной схеме, емкость была 0,01 мкФ, индуктивность – 0. Сила тока – 2А. Ширина щели спектрографа – 0,015 мм. Система освещения трехлинзовая. Спектры фотогафировались на фотопластинки СП-II чувствительностью 16–20 ед. ГОСТа. Обработка фотопластинок стандартная. Время экспозиции при определении никеля, хрома, алюминия, марганца, титана и железа – 5 с, при определении вольфрама – 10 с без обжига. Фотометрирование производилось на микрофотометре ИФО-460.

Аналитические пары линий (длины волн, нм): Ni II 241,6 – С II 250,9; Cr II 283,1 – С II 283,7; Fe II 259,9 – С II 250,9; W II 258,9 – С II 250,9; Al I 309,3 – С II 283,7; Ti II 338,4 – CN 359,0; Mn I 293,9 – С II 283,7.

Градуировочные кривые строились в координатах $\Delta S - \lg C$, где ΔS – разность плотностей почернений аналитической линии и линии углерода, C – концентрация элемента в эталонном образце. Графики строились на специальной расчетной фотобумаге

с логарифмической сеткой по оси абсцисс и миллиметровой по оси ординат (рис. 5.8). Средняя относительная ошибка определений составила 5–10% при одинаковой основе эталонов и пробы не превышала 20–30% при несоответствии основы пробы составу эталонных образцов. В качестве примера в табл. 5.3 приведены результаты спектрального анализа ряда образцов.

Таблица 5.3. Результаты спектрального анализа наплавов, покрытий и напылений, %

Тип образца	Cr	Mn	Ni	Ti	Al	Fe	W
Диффузионно-хромированный слой на пароперегревателях котлов ТЭС	65,0	<1,0	–	–	–	35,0	–
Газопорошковое напыление на пароперегревательных трубах, выполненное порошком ПР-Н77Х15С3Р2	22,0	<1,0	73,0	–	–	–	2,2
Наплавка электродом типа ЦТ-28 для заварок дефектов литых деталей без термообработки	13,0	2,6	66,0	4,3	–	8,0	4,9
Наплавка, выполненная сварочным материалом 07Х18Н9ТЮ	17,0	<1,0	8,5	<1,0	Следы	–	–
Наплавка для абразивно-изнашиваемых деталей	10,0	16,0	4,5	–	–	78,0	–

5.5. Электроэрозионная резка металлических покрытий на диэлектрических подложках и спектральный контроль их толщины

Предлагается простой по технике и используемому оборудованию способ электроэрозионной резки металлических покрытий, сформированных на диэлектрических подложках, и их однородный контроль толщины и элементного состава. Разрушение покрытий происходит под действием электрического разряда в промежутке между покрытием и подвижным электродом при подаче на них постоянного или переменного напряжения.

В отличие от электроэрозионных способов данный способ не использует применение вибрирующего электрода-инструмента. Характер разрушения покрытия определяется величиной напряжения, скоростью перемещения подвижного электрода, материалом покрытия и подложки, свойствами внешней среды и другими факторами. При перемещении электрода возникает эрозионный канал в соответствии с траекторией движущего электрода. Если перемещение электрода осуществлять на расстоянии, при котором каналы будут касаться друг друга, можно удалять материал покрытия с определенных участков.

Способ позволяет относительно просто автоматизировать процесс, используя несложные устройства, обеспечивающие заданную скорость перемещения электрода или обрабатываемой детали и сохранность подложки при воздействии разряда на покрытие.

Исследования по резке металлических покрытий электрическими разрядами проводятся на установке, блок-схема которой приведена на рис. 5.9. Образец 1 закрепляется на подвижной платформе 2 с регулируемой линейной скоростью возвратно-поступательного перемещения. Токопровод к металлическому покрытию осуществляется посредством гибкого многожильного провода, имеющего прижимной контакт 3 с покрытием. В качестве подставного электрода 4, контактирующего с покрытием, используются прутки диаметром 1,21 мм из вольфрама, графита, стали, заточенные на конус с углом при вершине 10–15°. Давление электрода на образец поддерживалось постоянным под действием груза, установленного на электрод, и не превышало значений, при которых происходит вдавливание или механическое разрушение покрытия.

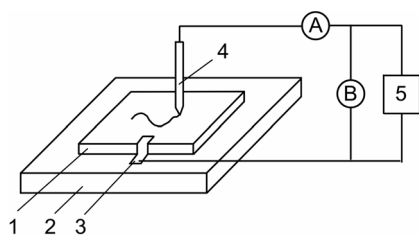


Рис. 5.9. Блок-схема установки для исследования электроэрозионного удаления металлического покрытия: 1 – образец; 2 – платформа; 3 – прижимной контакт; 4 – подставной электрод

Качество электрической резки покрытия существенно

Качество электрической резки покрытия существенно

зависит от полярности подвижного электрода, мощности разряда и скорости его передвижения.

В качестве примера на рис. 5.10 представлены зависимости ширины каналов от приложенного напряжения и скорости перемещения электрода.

Процесс резки происходит при низких напряжениях и скоростях. Отличительной особенностью метода является возможность резки покрытий микронной ширины и контроля толщины и элементного состава спектральным методом покрытий, используя продукты эрозии или свечение плазмы разряда. Достигнута разрешающая способность 3–5 каналов на 1 мм [49].

Данный метод можно осуществить путем передвижения двух подвижных жестко связанных электродов с поданным на них напряжением. Если подложка прозрачная, то при соблюдении строгих условий, обеспечивающих ее сохранность, можно получать прозрачные участки любой формы и размеров. Использование разряда в качестве источника света позволяет успешно применять экспрессные методы эмиссионного спектрального

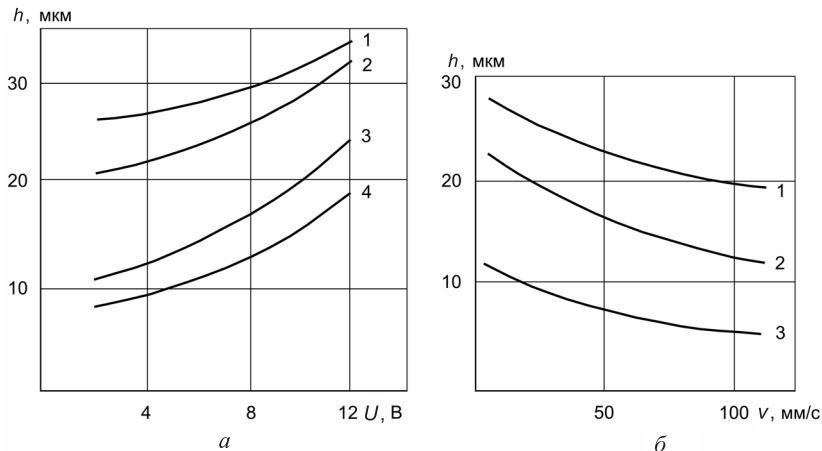


Рис. 5.10. Зависимость ширины h каналов в медных покрытиях на подложках из стекла (1), ситалла (2), феррита (3), керамики А-995 (4) от напряжения на электродах U (а) и от скорости передвижения электрода на подложках из стекла (1), ситалла (2) и феррита (3)

анализа. Это дает возможность контролировать разнотолщинность покрытия и его элементный состав вдоль резки. Осуществлять данный метод целесообразно также, когда на поверхности покрытия имеется токонепроводящая жидкость. В этом случае качество резки выше, чем без нее.

Предложенный метод дал положительные результаты при производстве линий задержки в электронных устройствах с использованием методов эмиссионного спектрального анализа и средств вычислительной техники.

5.6. Контроль композиционных покрытий на основе карбида титана

Нанесение защитных композиционных покрытий (КП) на рабочие органы машин – наиболее эффективный способ повышения их качества и долговечности. Среди материалов, применяемых в настоящее время для нанесения износостойких покрытий, особое место занимают карбиды переходных металлов, которые обладают высокой износостойкостью и твердостью при высоких и низких температурах, химической стабильностью, невысоким коэффициентом трения, малой склонностью к схватыванию и холодной сварке. Наиболее перспективным для износостойких покрытий, в том числе и при работе при повышенных температурах, является карбид титана. При этом особый интерес представляют дисперсионные КП с твердыми зёрнами в металлической матрице, так как они могут применяться для повышения режущей способности, эксплуатационной стойкости и долговечности инструмента различного назначения. Получение новых дисперсионных КП, состоящих из ультрадисперсных зёрен карбида титана, с учетом экономии энергетических и материальных ресурсов, повышения производительности процесса возможно при сочетании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискровой обработки.

Для получения композиционных покрытий используется в качестве реагентов для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) экзотермическая порошковая смесь

полидисперсного титанового порошка с размерами частиц до 45 мкм и сажи с размером 0,1 мкм, образующая в режиме СВС карбид титана.

Для формирования металлической матрицы в порошковую смесь вводится никелевый порошок. Анализ механизма фазообразования при СВС в системе титан–сажа показал, что при горении (температура горения порядка 300 К) образуется расплав на основе легкоплавких реагентов (титана и никеля), происходит растворение углерода в жидкой фазе и кристаллизация тугоплавких частиц карбида титана из расплава. На рис. 5.11, *а* приведена модель данного механизма.

Кроме непосредственного воздействия электрического разряда на покрытие для получения спектра эмиссионный спектральный анализ позволяет также производить пробоотбор материала композиционного покрытия электропереносом или под действием лазерного излучения [50].

Для получения высококачественных композиционных покрытий немаловажной является чистота исходных самораспространяющихся высокотемпературных реагентов. Для контроля их химической чистоты, толщины и элементного состава композиционных покрытий целесообразно применять высокоточные, экспресс-методы эмиссионного спектрального анализа. В качестве примера на рис. 5.11, *б* представлены градуировочные графики для контроля толщины покрытий из нитрида титана на стальных образцах.

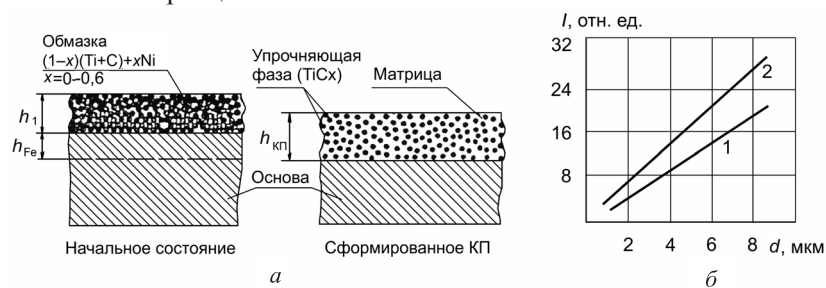


Рис. 5.11. Модель СВС наплавки (*а*) и градуировочные графики для определения толщины карбидтитановых покрытий (*б*) с локализацией разряда (*1*) и без локализации (*2*)

5.7. Химико-спектральный микроанализ тонких титановых покрытий

Исследован состав титан-медных покрытий толщиной 3–28 мкм на молибденовых проволоках диаметром 0,25 мм. В качестве покрытий использовались сплавы Ti + 10% Cu или Ti + 50% Cu. Нанесение покрытий проводится на специальной электровакуумной установке путем пропускания проволоки из молибдена через сплавы в расплавленном состоянии [51].

Химико-спектральный анализ проводится в две стадии. Первая – химический анализ для выделения или отделения какой-нибудь фазы или покрытия от основной массы металла или сплава; вторая – спектральный анализ разделенных частей. Во второй стадии микроанализ отделенных от основы титановых покрытий осуществляется на установке типа МСЛ-1. Для определения среднего состава покрытия на проволоке производится его отделение от молибденовой основы путем растворения проволоки в 30%-ном растворе азотной кислоты при комнатной температуре в течение 7 сут. За это время полностью растворяется основа проволоки. Затем покрытие промывается водой и 10–15%-ным раствором аммиака при кипении. Растворитель и время растворения путем соответствующих коррозионных испытаний подбираются таким образом, что титан-медные покрытия, содержащие 10–15% Cu, практически не растворяются при этих условиях. Покрытия, удаленные с проволок, представляют собой тонкие пористые цилиндрические трубки. После визуального осмотра и в некоторых случаях фотографирования на биологическом микроскопе они подвергались микроанализу.

Микроанализ покрытий с помощью переноса анализируемого вещества на алюминиевые пластинки состоит в следующем: небольшое количество материала покрытия помещается на вольфрамовую наковальню, сверху накладывается алюминиевая пластинка и ударами молотка по ней производится зачеканка покрытий. Затем на установке для эмиссионного микроанализа поверхностный слой пластинки с зачеканенными покрытиями обрабатывается разрядами микроискры.

Определение меди, титана и молибдена в покрытиях выполняется в мягком режиме микроискры при следующих параметрах установки: емкость рабочего конденсатора 0,01 мкФ, ток зарядки рабочего конденсатора 8 мА, вспомогательный промежуток 0,6 мм, аналитический промежуток 0,75 мм. При определении меди и титана суммарная продолжительность съемки составляет 15 с (по 5 с в трех местах), молибдена 4 мин (по 1 мин в четырех местах). Алюминий определяется непосредственно на проволоках в режиме жесткой микроискры при следующих параметрах: емкость рабочего конденсатора 0,01 мкФ, ток зарядки рабочего конденсатора 8 мА, вспомогательный промежуток 1,5 мм и аналитический промежуток 0,75 мм. Время съемки в этом случае составляет 2 мин. Для всех микроспектральных анализов применяются платиновые микроэлектроды, изготовленные на прокатном приспособлении.

Использовались следующие аналитические линии: Cu I 327,4 нм, Mo II 286,4, Al I 309,3 нм. Эталонами для количественного сравнения служат те сплавы, которые применяются для нанесения покрытий на проволоку (Ti + 10% Cu и Ti + 50% Cu, а также сплавы Ti + 10% Mo, Ti + 5% Al).

Содержание анализируемых элементов производилось по расчетному методу. Относительная среднеквадратичная ошибка определения составляла $\pm 15\%$. С целью получения данных о составе наружной поверхности покрытия микроанализ проводился непосредственно на проволоке в нескольких местах приемом наборных экспозиций при аналитическом промежутке 0,25 мм. Такой прием позволяет получать информацию о составе наружного слоя толщиной порядка 1–2 мкм.

Измерение глубины поражения покрытия производится микроинтерферометром.

Для выяснения распределения меди по глубине покрытия выполняются три серии анализов. В первой серии проводится определение меди и молибдена на наружной и внутренней поверхностях покрытий, которые соответствующим образом зачеканиваются в алюминиевые пластинки. В двух других анализы производятся непосредственно на проволоках с постепенным

увеличением захвата материала по глубине покрытия. Глубина слоя, из которого вещество поступает на анализ, изменяется двумя способами: за счет увеличения времени съемки на одном месте (от 2 до 16 с) при суммарной экспозиции для одного спектра 16 с и за счет уменьшения расстояния между микроэлектродом и объектом. Чем больше время съемки на одном месте и чем меньше расстояние между микроэлектродом и анализируемым объектом, тем с большей глубины покрытия поступало анализируемое вещество в аналитический промежуток.

Результаты определений свидетельствуют о том, что состав покрытий довольно неоднородный, несмотря на усреднение состава методом наборных композиций.

Установлено, что в большинстве покрытий имеется небольшое количество молибдена – в среднем 2–5% (табл. 5.4). Следовательно, в процессе нанесения покрытия, несмотря на кратковременное нахождение проволоки при высокой температуре (порядка 1400–1500 °С), молибден успевает продифундировать в покрытие.

Таблица 5.4. Результаты микроанализа на медь и молибден некоторых покрытий и проволок

Шифр проволоки	Исходный состав сплава для покрытия	Толщина покрытия, мкм	Химический состав покрытия, %			C_{Cu}/C_{Ti}	
			Cu	Ti	Mo	покрытия	на наружной поверхности покрытия проволоки
Л23	Ti + 50% Cu	28	69,6	25,8	4,6	2,70	1,12
Л22	Ti + 50% Cu	4	65,9	26,3	7,8	2,51	1,71
Л14	Ti + 50% Cu	6	56,1	40,9	3,0	1,37	1,05
6	Ti + 50% Cu	4	58,8	39,5	1,7	1,49	0,81
130	Ti + 10% Cu	3	10,9	85,0	4,1	1,28	0,60
33	Ti + 50% Cu	4	67,8	30,0	2,2	2,27	1,13

Определена неравномерность распределения меди и молибдена по глубине покрытия (табл. 5.5): содержание этих элементов на наружной поверхности меньше, чем на внутренней. Отсутствие молибдена на наружной поверхности покрытия проволоки Л23 объясняется тем, что при большой толщине покрытия

молибден не успевает продиффундировать к наружной поверхности. Две другие серии опытов также подтверждают неравномерный характер распределения меди по толщине покрытия.

Таблица 5.5. Результаты микроспектрального определения меди и молибдена на наружной и внутренней поверхностях покрытий

Шифр проволоки	Исходный состав сплава для покрытия	Толщина покрытия, мкм	Анализируемая поверхность	C_{Cu}/C_{Ti}	C_{Mo}/C_{Ti}
Л23	Ti + 50% Cu	28	Наружная	1,14	Молибдена не обнаружено 0,076
			Внутренняя	1,44	
6	Ti + 50% Cu	4	Наружная	0,89	0,074
			Внутренняя	1,39	0,089

При исследовании состава покрытий проволок установлено наличие в них алюминия (в среднем 3–7%). В исходном сплаве, служащем для покрытия, он отсутствовал. Наличие алюминия в покрытиях происходит в процессе нанесения покрытия на проволоку из корундового тигля, в котором расплавляется исходный сплав.

На основании результатов микроспектрального определения молибдена и алюминия в покрытиях выяснено, что при нанесении покрытия на проволоку происходит изменение его исходного состава, несмотря на кратковременность (1–3 с) нахождения проволоки при высокой температуре. Изменение исходного состава покрытия, в свою очередь, оказывает влияние на антиэмиссионные свойства покрытия.

Разработанная методика использована для отработки оптимальных режимов нанесения титаномедных покрытий на молибденовую проволоку в специальной электровакуумной установке.

5.8. Спектральный контроль толщины покрытий из нитрида титана и циркония

Важными параметрами покрытий являются толщина, разнотолщинность и элементный состав. В процессе формирования покрытия могут появляться дефекты в виде разнотолщинности

и пористости. Для контроля толщины и элементного состава покрытия целесообразно применение атомно-эмиссионного спектрального микроанализа [52].

При разработке методики измерений использовались образцы из хромоникелевого сплава, нержавеющей стали 12Х18Н9Т, кобальтоникелевого сплава из алюмооксидной керамики, на которых формировалось покрытие из нитрида титана и из нитридов титана и циркония ионноплазменным напылением на установке ВУ-1Б. Параметры режима формирования покрытия следующие: ионный ток 2,0–2,5 А, ток дуги 100 А, опорное напряжение 200 В, давление азота в реакционной камере 0,10–0,15 Па, температура подложки 780–820 К. В этом режиме были получены эталонные покрытия и покрытия для проведения исследований.

Определение толщины эталонных покрытий выполнялось методом светового сечения. Измерения проводились также с использованием интерферометра МИИ-11 и профилографа-профилометра М201.

Для исследования покрытий применялся автоматизированный программно-аппаратный комплекс ПАК-02 в составе спектрографа ДФС-452, источника возбуждения спектров ИВС-29 и электронно-вычислительного блока. В процессе исследований использовался метод покадровой развертки спектра с интервалом снятия кадра 0,2 с. При анализе использовались аналитические линии Ti I 307,9 нм, Ni I 310,2, Fe I 310,0, Co I 308,7, Cr I 3011,5 нм. Подставными электродами служили графитовые стержни диаметром 6 мм с высококачественной заточкой на конус.

Градуировочные характеристики строились в двух вариантах: с локализацией электрического разряда на покрытии и без локализации. На рис. 5.12 показаны градуировочные графики для определения толщины покрытий из нитрида титана с локализацией разряда (1) и без локализации (2). Применялся следующий аналитический режим: ток дуги 0,25 А, аналитический промежуток 0,8 мм. Для локализации дугового разряда использовались ферритовые кольца марки ВЗМТ-1. Наружный и вну-

тренний диаметры колец составляли 1,0 и 0,8 мм соответственно, высота 0,3 мм.

Средняя относительная погрешность экспериментальных точек при построении градуировочных характеристик не превышала 4,6%. Оценка погрешности проводилась методом наименьших квадратов по результатам пяти измерений интенсивности линий спектра для каждой точки графика.

Исследования показали, что толщина покрытия на поверхности образцов не одинакова. Наибольшая толщина покрытия имеет место на выступающих частях неплоских образцов. Разнотолщинность покрытия составляла 18–23%. Пористость в покрытиях отсутствовала. Погрешность определения толщины покрытия не превышала 9%. Момент прогорания покрытия определялся по появлению в спектре линий металлов подложки.

Исследования элементного состава покрытий из нитридов титана и циркония показали однородность распределения элементов. Это следует из того, что нитрид титана и нитрид циркония образуют систему неограниченных твердых растворов.

Максимальная толщина нитридных покрытий, которая надежно определяется с помощью данной методики, составляет около 1 мкм. Погрешность определения 15%.

5.9. Спектральный контроль покрытий из нитрида титана на зубных протезах

Покрытия из нитрида титана находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства. Они обеспечивают повышение химической стойкости и улучшение медико-биологических характеристик стальных зубных протезов, упрочнение режущего инструмента, повышение

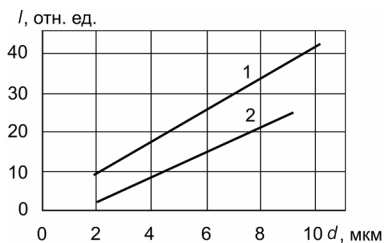


Рис. 5.12. Градуировочные графики для покрытий из нитрида циркония с локализацией разряда (1) и без локализации (2)

защитных свойств технологической оснастки от агрессивных сред и т. д.

Для нанесения покрытий используется двухстадийный процесс, состоящий из предварительной очистки поверхности изделий ионным пучком и радиационно-термической активации поверхности с последующим формированием тонкопленочного покрытия из плазмообразующих атомов твердофазного катода и реактивного газа.

Важным параметром покрытий является их толщина, знание которой позволяет прогнозировать долговечность изделий с нанесенными покрытиями. Кроме того, имея экспресс-метод контроля толщины покрытий, можно оценить различие в толщине покрытий, формируемых в разных точках вакуумной камеры установки [53].

Учитывая тот факт, что толщина покрытий составляет как единицы, так и десятки микрометров, нами предложен метод эмиссионного спектрального анализа элементного состава и толщины нитридотитановых покрытий. Исследования проводились на стандартном спектральном оборудовании: источник возбуждения спектров ИВС-28, спектрограф СТЭ-1, микрофотометр ИФО-451. Спектры фотографировались на прерывисто перемещающуюся фотопленку чувствительностью 130 ед. ГОСТа. Обработка пленки производилась в стандартных растворах, применяемых при спектральном анализе. Использовались аналитические линии Ti I 307,9 нм, Ni I 310,2, Fe I 310,0 нм. В качестве подставных электродов применялись графитовые электроды диаметром 6 мм с высококачественной заточкой на конус и усеченный конус.

В качестве исследуемых образцов использовались хромоникелевые стержни диаметром 2 мм, пластины и зубные протезы из нержавеющей стали 12Х18Н9Т и кобальтохромового сплава. Покрытия из нитрида титана наносились на установке ВУ-1Б. Режим формирования покрытия: опорное напряжение 200 В, ток дуги 100 А, давление азота в реакционной камере 10^{-1} – $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па, ионный ток 2,0–2,5 А, температура образцов 780–820 К, расстояние от катода до образцов 200 мм. В этом режиме были получены

ны эталонные покрытия и покрытия для проведения исследований. При изготовлении эталонных покрытий использовалась зависимость толщины покрытий от времени напыления. Для определения толщины эталонных покрытий применялся метод светового сечения. Измерения производились также на интерферометре МИИ-11 и профилографе-профилометре М201.

Градуировочные графики (рис. 5.13) построены в двух вариантах: с локализацией электрического разряда на поверхности и без нее. Учитывалась

также зависимость интенсивности спектральных линий титана от толщины покрытия. Использовался следующий аналитический режим: ток дуги 0,25 А, аналитический промежуток 0,8 мм. Для локализации разряда применялись ферритовые кольца марки МЗВТ-1. Наружный и внутренний диаметры колец составляли соответственно 1,0 и 0,8 мм, высота 0,3 мм. Кольца наклеивались на покрытие при помощи клея БФ-2. Диаметр пятна поражения покрытия в этом случае в 6–7 раз меньше, чем без локализации разряда.

При построении градуировочных графиков средняя относительная погрешность экспериментальных точек не превышала 4,7%. Оценка погрешности проведена методом наименьших квадратов по результатам пяти измерений интенсивности спектральных линий для каждой точки графика.

Исследования, проведенные на стальных зубных протезах, показали, что толщина покрытия в разных точках неодинакова. На рис. 5.14 приведено схематическое изображение зубного протеза с указанием точек, в области которых производились замеры (а), и графики, характеризующие различные толщины покрытий в указанных точках (1–4) при различном времени напыления покрытий (б). Как видно из рисунка, наибольшая толщина покрытия имеет место на выступающих частях зубного протеза

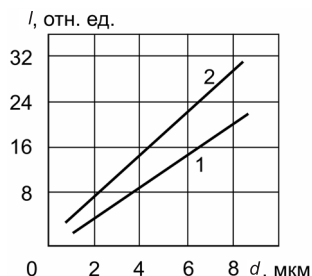


Рис. 5.13. Градуировочные графики для определения толщины нитридотитановых покрытий с локализацией разряда (1) и без локализации (2)

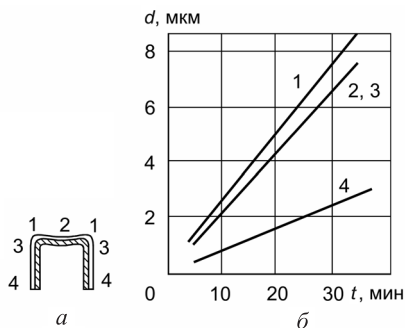


Рис. 5.14. Схематическое изображение зубного протеза (а) и зависимость толщин покрытия от времени напыления в указанных цифрами местах зубного протеза (б)

(точки 1), наименьшая – в точках 4. В точках 2 и 3 толщина покрытия имеет промежуточное значение, плавно увеличиваясь к точкам 1 и убывая к точкам 4.

Проведена также оценка разнотолщинности покрытий, формируемых в вакуумной камере в разных зонах расположения зубных протезов на подложкодержателе. На рис. 5.15 представлены условно выделенные зоны с указанием толщины покрытия и его микротвердости. Как видно из приведенных данных, различие в толщине покрытия составляет примерно 25,0%, микротвердости – 18,5%. Для повышения однородности можно рекомендовать применять в процессе формирования покрытий вращение подложкодержателя с изделиями в горизонтальной плоскости.

Таким образом, метод эмиссионного спектрального анализа толщины покрытий может успешно применяться в технологических процессах при изготовлении различных видов покрытий. Наряду с этим он позволяет также контролировать эле-

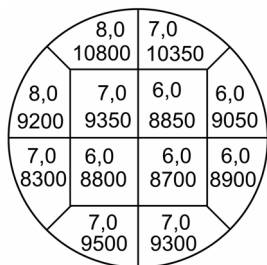


Рис. 5.15. Условные зоны расположения образцов на подложкодержателе при формировании нитридотитанового покрытия (его толщина δ , мкм – верхняя цифра и микротвердость H_{μ} , МПа – нижняя цифра)

ментный состав покрытий, что весьма важно при формировании покрытий с заданными электрофизическими свойствами.

Одновременно проведены исследования микротвердости покрытий и их адгезии к основе. Микротвердость и адгезия определялись на свидетелях в виде пластин размером 12×20 мм и толщиной 1,8 мм, которые были изготовлены из стали 12Х18Н9Т и проходили предварительную обработку и формирование покрытия одновременно с изделиями.

Следует отметить, что применение эмиссионного спектрального анализа является удобным методом определения толщины нитридотитанового покрытия.

5.10. Спектральный контроль толщины латунных покрытий на металлокорде и серебряных на меди

Контроль толщины тонких металлических покрытий (ниже 5 мкм) и их элементный состав методами эмиссионного спектрального анализа представляет определенные трудности, связанные с недостаточной интенсивностью спектра.

Для контроля покрытий на металлокорде предлагается метод протяжки отрезка корда через облако разряда в источниках света для спектрального анализа. Для этой цели используется специальная приставка к штативу. Она состоит из основания, на котором монтируется механизм протяжки, состоящий из электродвигателя с редуктором, цепной и ременной передач, захватов для крепления исследуемого образца, концевых микровыключателей, выносного блока управления и электродов. Устройство крепится к держателю нижнего электрода. Положение концевых микровыключателей регулируется в зависимости от длины исследуемого образца. Блок управления позволяет при запуске и остановке протяжки синхронно включать и выключать генератор и регулировать скорость протяжки.

При контроле покрытий на металлокорде или проволоке последние протягиваются непосредственно через электрический дуговой разряд, получаемый от источника возбуждения спектров. При исследовании покрытий на продолговатых металли-

ческих образцах в виде полос нижним электродом является подложка образца, а верхний электрод устанавливается с определенным зазором между ним и покрытием. В случае исследования покрытий на неорганических диэлектрических материалах нижним электродом являются захваты приспособления, плотно соединенные с покрытием с обеих сторон образца, а верхний электрод устанавливается аналогично предыдущему случаю. При протяжке исследуемого образца происходит выгорание покрытия вдоль заданного направления.

Для получения спектров используется стандартное спектральное оборудование: источник возбуждения спектров ИВС-29, спектрограф ДФС-452 и штатив УШТ-4, дополненный устройством для протяжки образцов. Фотометрирование спектров производится на микрофотометре ИФО-451 [54].

Отработка методики исследования проводилась на металлокорде с покрытием из латуни. Как известно, качество и ресурс автомобильных шин на металлокордовой основе существенно зависят от величины адгезии резины к металлокорду. Для увеличения адгезии на стальную кордовую проволоку наносят латунное покрытие толщиной 0,30–0,45 мкм, которое нужно контролировать. Исследуемые образцы представляли собой отрезки стальной кордовой проволоки трех марок (4Л022, 28Л18, 9Л15/27) с длиной исследуемого участка 100 мм. Кроме металлокорда исследованы также образцы медной проволоки с серебряным покрытием марки ПСДКС. В качестве подставных электродов применяются графитовые стержни диаметром 6 мм с высококачественной заточкой на усеченный конус с площадкой диаметром 1,5 мм. Спектры пробы возбуждаются дугой переменного тока при силе тока $I = 0,8$ А. Скорость протяжки проволоки через плазму разряда рекомендована от 4 до 6 мм/с. При аналитическом промежутке 5 мм спектры фотографируют на фотопленку (130 ед. ГОСТа). Обработка фотопленки производится в стандартных растворах, применяемых при спектральном анализе.

Градуировочные графики строятся с использованием спектров, полученных для покрытий известной толщины и элемент-

ного состава. Выбираются отрезки кордовой проволоки повышенного качества. Толщина покрытия определяется прямым измерением на косом срезе проволоки под углом 30° к продольной оси с помощью измерительного микроскопа, а элементный состав определяется аналитическими методами химического анализа. При этом определяется средняя толщина покрытия мерного участка кордовой проволоки.

В качестве примера на рис. 5.16 представлены градуировочные графики зависимости интенсивности спектральных линий меди, цинка от толщины латунного покрытия на металлокорде, а также серебра от толщины серебряного покрытия на медной проволоке.

Данная методика прошла испытания при определении толщины латунного покрытия на кордовой проволоке, применяемой Белорусским шинным комбинатом в производстве автомобильных шин, а также титаноникелевых и титанопалладиевых покрытий на деталях из алюмооксидной керамики, поликора и стали 22ХС. Результаты исследований методом атомно-эмиссионного спектрального анализа показали, что предложенная методика позволяет определять толщину покрытий с точностью 10–12%, элементный состав с точностью 3,0–4,5%.

5.11. Спектрографическое определение компонентов тонких металлических пленок систем Fe–Ni, Fe–Ni–Zn, Fe–Mn–Cu, Fe–Ni–Zn–Co на металлических подложках

Для изготовления элементов запоминающих устройств широко используются тонкие металлические пленки. Электромагнитные свойства этих пленок в большей степени обусловлены их составом.

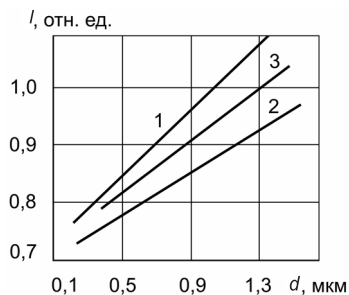


Рис. 5.16. Градуировочные графики зависимости интенсивности спектральных линий Cu I 327,4 нм (1), Zn I 334,6 нм (2), Ag I 328,1 нм (3) от толщины покрытий

В целях повышения качества аппаратуры, в которой используются элементы с тонкими пленками металлов, предлагается следующая методика спектрографического определения состава тонких металлических пленок [55].

Предварительно пленки растворяются в азотной кислоте. Находится весовое содержание определяемых элементов в 1 мл раствора пробы, сумму их принимают за 100% и затем определяют процентное содержание каждого компонента относительно их суммы. Сумму определяемых элементов в пленке можно принять за 100%, так как примеси составляют незначительную часть и ими можно пренебречь, чтобы не усложнять анализ.

Определение состава металлических пленок всех систем производится по методу трех эталонов. Градуировочные графики строятся в координатах $\Delta S = \lg C$, где ΔS – разность почернений линии определяемого элемента и линии внутреннего стандарта; C – концентрация определяемого элемента, выраженная в мг/мл раствора.

Для растворения пленок всех систем выбирается такой объем азотной кислоты, чтобы полученный раствор удовлетворял двум требованиям:

- 1) значения почернений спектральных линий определяемых элементов должны находиться в области нормальных почернений характеристической кривой применяемых пластинок;
- 2) объем полученного раствора должен быть таким, чтобы он смог удержаться на поверхности подложки при перемешивании раствора.

Пластинка с подложкой помещается на стеклянную пластинку, покрытую застывающим парафином. Таким образом подложка оказывается прочно закрепленной на поверхности парафина. Затем на нее прокалброванной пипеткой осторожно наносится восемь капель азотной кислоты (1 : 1) (одна капля составляет 0,03 мл). Нанесенный объем раствора представляет собой большую каплю, которая прочно удерживается на подложке благодаря несмачиваемости парафина полученным раствором. Пленки выше перечисленных систем полностью растворяются в кислоте в течение 1 мин. Затем раствор на подложке тща-

но перемешивается и определяется концентрация раствора пробы, выраженная в мг/мл, с учетом того, что вес пленки колеблется от 0,1 до 0,6 мг, а объем раствора равен 0,24 мл. Затем, допуская, что состав пленки приблизительно равен составу испаряемого вещества, который известен, и зная концентрацию раствора пленки, выраженную в мг/мл раствора, можно рассчитать и приготовить эталонные растворы для определенного интервала концентраций каждого определяемого элемента исходя из состава испаряемого вещества.

Синтетические эталоны готовятся растворением в азотной кислоте чистых металлов соответствующих систем пленок. Основные растворы с содержанием Fe – 20 мг/мл, Ni – 5, Zn – 10, Co – 1, Mn – 10, Cu – 5 мг/мл служат для приготовления эталонных растворов путем сливания рассчитанных объемов этих растворов в 100-миллиметровую мерную колбу.

В качестве внутреннего стандарта для пленок на стеклянной подложке применялся алюминий, который вводился в эталоны и пробы в виде раствора азотнокислого алюминия в количестве 20 мл при концентрации 12,5 мг/мл.

В случае пленок, напыленных на керамических подложках, в качестве внутреннего стандарта использовался раствор металлического индия с концентрацией 8 мг/мл, который вводится в растворы эталонов проб по 15 мл перед доведением их до объема 100 мл дистиллированной водой. Применение индия в качестве внутреннего стандарта для керамических подложек вызвано частичным растворением окиси алюминия, которая входит в состав керамики.

Показано, что индий значительно повышает чувствительность обнаружения спектральных линий кобальта, что благоприятно сказывается на результатах анализа.

Состав пленок определяется по спектрам сухих остатков азотнокислых растворов эталонов и проб, помещенных на торце угольных электродов, предварительно покрытых 5%-ным раствором полистирола в бензоле. На угольные электроды, обработанные раствором полистирола в бензоле, наносится по капле растворов эталонов и проб, затем растворы высушиваются

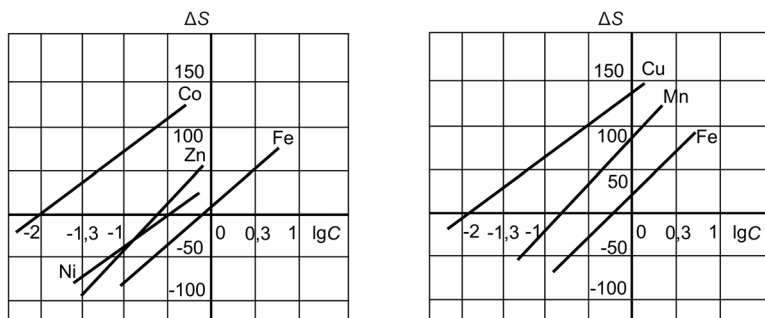


Рис. 5.17. Зависимость разности почернений Co–Zn, Zn–Zn, Fe–Zn, Ni–Zn, Cu–Al, Mn–Al, Fe–Al от $\lg C$

и электроды с сухими остатками сжигаются в дуге переменного тока при 8 А в течение 30 с. Такая экспозиция обеспечивает практически полное выгорание определяемых элементов. Исследования проведены на спектрографе ИСП-30 с трехлинзовой системой освещения и шириной щели 0,01 мм. Межэлектродный промежуток составлял 5 мм. Использовались пластинки СП-1 чувствительностью 1 ед. ГОСТа. Спектры эталонов и проб фотографировались по 3 раза.

С помощью градуировочных графиков, построенных по эталонам (рис. 5.17), определяются содержания основных компонентов. Сумма их принимается за 100%, затем находится процентное содержание определяемых элементов относительно этой суммы.

Использовались аналитические линии: Fe I 304,8 нм; Ni I 305,1, Cu I 323,5, Zn I 328,2, Co I 340,5, Jn II 293,3, Mn I 280,4, Al I 309,3 нм. Относительная средняя квадратичная ошибка определения – 5%.

5.12. Спектральное определение толщины покрытий из золота и серебра на латуни, никелевых и медных на стали по максимальной интенсивности спектральных линий

Метод основан на использовании закономерностей временного изменения интенсивности спектральных линий в процессе выгорания дозированного количества вещества.

Изучение закономерностей изменения интенсивности спектральных линий в процессе выгорания вещества проводилось путем временной развертки интенсивности спектральной линии на фотоэлектрическом стилометре ФЭС-1. Запись интенсивности осуществлялась на электронном потенциометре Э1111-09. Для повышения чувствительности регистрации интенсивности спектральной линии вместо фотоэлемента был установлен фотоумножитель ФЭУ-18А. Регистрация временного изменения интенсивности спектральной линии в процессе выгорания вещества возможна с помощью фотоэлектрической приставки ФЭП-1 к спектрографу ИСП-51 или любой другой простейшей фотоэлектрической приставки к спектральному прибору [3, 15]. Регистрация временного изменения интенсивности и максимальной интенсивности может производиться и фотографическими методами, однако при этом теряется быстрота регистрации. Этот же процесс можно наблюдать и с помощью визуальных приборов, имеющих фотометрические приспособления, хотя проведение измерений при этом заметно усложняется, а точность результатов снижается по сравнению с фотоэлектрической регистрацией.

Время наступления и величина максимального значения интенсивности спектральной линии зависят от количества сжигаемого вещества, электрического режима разряда, длины аналитического промежутка, формы электродов и других причин. При сжигании в заданном аналитическом режиме разного количества вещества было обнаружено [1], что максимальная интенсивность спектральных линий пропорциональна количеству сжигаемого вещества.

Можно считать, что металлический образец с неметаллическим покрытием представляет собой электрод с нанесенным на него дозированным количеством вещества. Увеличение толщины покрытия будет соответствовать увеличению количества вещества на поверхности электрода. В соответствии с этим при прогорании более толстого слоя металлических покрытий под действием электрического разряда возрастает и максимальная интенсивность спектральных линий. Типичное изменение ин-

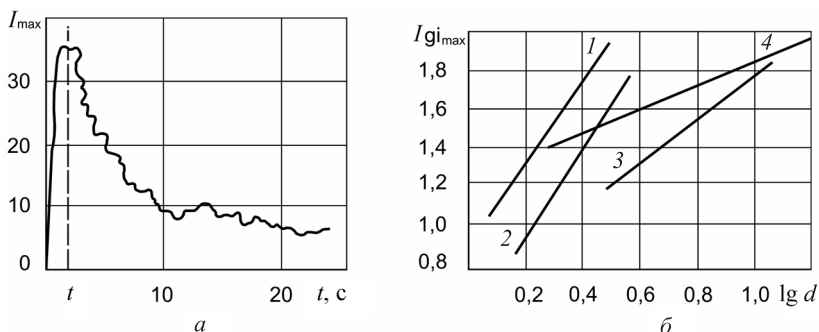


Рис. 5.18. Изменение интенсивности спектральной линии Sn I 452,5 нм в процессе прогорания оловянного покрытия (*a*) и градуировочные графики для определения толщины золотых 1, серебряных 2, никелевых 3 и медных 4 покрытий (*б*)

тенсивности спектральной линии олова в процессе воздействия разряда показано на рис. 5.18, *a* для случая оловянного покрытия (по оси ординат отложены показания электронного потенциометра, пропорциональные интенсивности линии олова). Для определения толщины металлического покрытия нужно подобрать такой электрический режим источника света, который обеспечит достаточно быстрое и локальное прогорание самого толстого покрытия и при наличии набора эталонных образцов с различной толщиной исследуемых покрытий даст возможность построить градуировочный график в координатах логарифм максимальной интенсивности – логарифм толщины покрытия.

На рис. 5.18, *б* представлены градуировочные графики для определения толщины золотых и серебряных покрытий на латуни ЛС 63, никелевых на стали 9ХС и медных на стали Х18Н9Т. По оси абсцисс отложены логарифмы толщины покрытий в микронах, по оси ординат – логарифмы максимальной интенсивности в соответствии с показаниями потенциометра ЭПП-09. Источником возбуждения спектра служил генератор с электронным управлением ГЭУ-1. Золотые и медные покрытия анализировались в дуговом режиме катодной полярности при токе 1,6 А, серебряные и никелевые – в низковольтной искре катодной полярности при емкости разрядного контура 1 мкФ, индуктивно-

сти 500 мкГн и токе 0,15 А. Для медных покрытий использовался угольный подставной электрод, для остальных – медный. С целью получения локальных поражений подставные электроды затачивались на конус, длина аналитического промежутка составляла 1,25 мм. В качестве аналитических линий были выбраны Au I 479,3 нм, Ag I 520,9, Ni I 471,4, Cu I 510,6 нм. Средняя относительная ошибка единичного определения толщины покрытий по данным 20–25 определений составляет для золота 3,0%, для серебра и никеля – 4,0, для меди – 4,5%. Время анализа ограничено фактически лишь временем установки электродов в штативе, так как интенсивность аналитической спектральной линии достигает максимума через 3–5 с после включения источника возбуждения спектра. Автоматизация установки позволит значительно сократить время анализа.

В процессе спектрального анализа эталоны-покрытия быстро расходуются. Более долговечными могли бы стать массивные металлические эталоны. Возможность их применения для определения толщины металлических покрытий обусловлена тем, что при существующем выборе условий воздействия электрического разряда и массивных металлических электродов изменение интенсивности спектральных линий в процессе выгорания вещества происходит по закономерностям, подобным зависимостям, наблюдаемым в случае дозированной пробы. Для массивных металлических электродов в определенный момент времени также наблюдается максимальная интенсивность спектральных линий, что свидетельствует о локальном воздействии электрического разряда на массивный образец. Разряд поражает ограниченную зону образца, которая соответствует количеству пробы. Как при дозированной пробе, максимальная интенсивность спектральной линии в случае массивных образцов также зависит от концентрации определяемого элемента в сплаве, электрического режима разряда, длины аналитического промежутка, формы и материала подставного электрода и других причин. Следует отметить, что для получения четко выраженной зависимости, описываемой формулой $i = i_0 e^{-\alpha t} (1 - e^{-\beta t})$ [1], требуется подбор условий, обеспечивающих максимальную

локализацию электрического разряда на поверхности массивного образца. В таких условиях наблюдается отчетливо выраженная зависимость максимальной интенсивности линий от концентрации химического элемента в анализируемой пробе и можно построить градуировочный график в координатах логарифм максимальной интенсивности–логарифм концентрации химического элемента.

Сопоставляя при одних и тех же условиях максимальные интенсивности спектральных линий определяемых элементов для металлических покрытий и массивных эталонов, можно присвоить интенсивностям спектров последних условные значения толщин металлических покрытий. Таким образом, можно строить градуировочные графики для определения толщины покрытий, пользуясь только массивными образцами.

В качестве примера на рис. 5.19 представлены градуировочный график для определения толщины никелевых покрытий на стали 9ХС, построенный в координатах логарифм максимальной интенсивности – логарифм толщины покрытия, и такой же график для определения никеля в массивных эталонах. Условия анализа покрытий и массивных проб такие же, как и для графиков, представленных на рис. 5.18. Для определения толщины покрытий по градуировочному графику для массивных эталонов

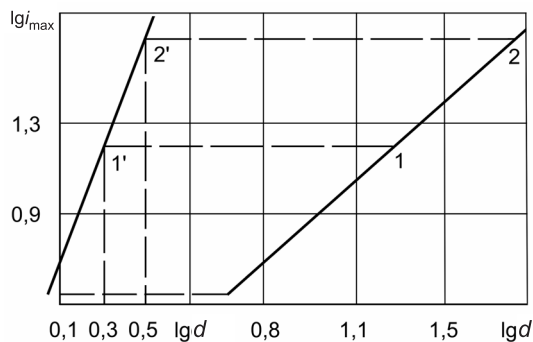


Рис. 5.19. Установление соответствия между градуировочными графиками для определения толщины никелевых покрытий и для анализа массивных образцов, содержащих никель. Максимальные интенсивности образцов сплавов 1 и 2 условно соответствуют покрытиям 1' и 2'

следует считать, что максимальные интенсивности, соответствующие концентрациям никеля в массивных образцах I и 2 , соответствуют максимальным интенсивностям покрытий I' и $2'$ толщиной 2 и 3 мкм (так как логарифмы этих толщин соответственно равны 0,30 и 0,48). Для достижения хорошей точности и правильности результатов анализа необходимо тщательно соблюдать одинаковые режим источника света и другие условия анализа как для образцов-покрытий, так и для массивных эталонов.

Ввиду того что для построения аналитических графиков используется интенсивность только аналитической спектральной линии без внутреннего стандарта, появляется возможность упростить выбор эталонов.

По-видимому, при соблюдении электрического режима источника света и других условий анализа для определения толщины металлических покрытий можно воспользоваться любыми массивными металлическими образцами, в том числе и образцами сплавов на разных основах, содержащими определяемый химический элемент. В частности, для определения толщины медных покрытий нами были использованы три образца медно-цинковых сплавов и образец медно-никелевого сплава. Необязательно, чтобы массивные образцы были свободны от взаимных влияний элементов. Можно считать, что образец, дающий большую максимальную интенсивность, условно соответствует большей толщине покрытия. В связи с этим можно брать в качестве эталонов массивные образцы с неизвестными концентрациями определяемого элемента. Единственными условиями для использования массивных образцов в качестве эталонов являются возможность изменения максимальной интенсивности аналитической линии в пределах, обеспечивающих определение заданного интервала толщины металлических покрытий, и хорошая воспроизводимость абсолютного значения максимальной интенсивности, соответствующая необходимой точности анализа.

Метод определения толщины металлических покрытий по максимальной интенсивности спектральных линий в процессе прогорания покрытия под действием электрического разряда

обладает высокой чувствительностью, так как линия сильнее выделяется на фоне сплошного спектра. Поэтому применение данного метода особенно перспективно для точного определения толщины очень тонких покрытий [56].

5.13. Определение толщины цинковых покрытий на стали

Контроль толщины покрытий в пределах 10–45 мкм проводится на стилоскопе СЛ-П. Условия анализа: ток дуги 0,25 А, аналитический промежуток 3 мм, подставной медный электрод диаметром 12 мм, заточенный на усеченный конус с площадкой 1 мм [67].

Таблица 5.6. Данные, характеризующие зависимость времени пробоа цинкового покрытия от его толщины в больших пределах

Время пробоа, с	Толщина покрытия, мкм	Время пробоа, с	Толщина покрытия, мкм	Время пробоа, с	Толщина покрытия, мкм
5,0	8,0	18,0	22,6	31,0	37,4
5,5	8,4	18,5	23,2	31,5	37,9
6,0	9,0	19,0	23,7	32,0	38,5
6,5	9,5	19,5	24,3	32,5	39,1
7,0	10,0	20,0	24,9	33,0	39,6
7,5	10,6	20,5	25,5	33,5	40,2
8,0	11,2	21,0	26,0	34,0	40,8
8,5	11,8	21,5	26,6	34,5	41,3
9,0	12,4	22,0	27,1	35,0	42,0
9,5	12,9	22,5	27,7	25,5	42,4
10,0	13,5	23,0	28,2	36,0	43,0
10,5	14,1	23,5	28,9	36,5	43,6
11,0	14,6	24,0	29,4	37,0	44,1
11,5	15,2	24,5	30,0	37,5	44,7
12,0	15,7	25,0	30,5	38,0	45,3
12,5	16,4	25,5	31,1	38,5	45,8
13,0	16,8	26,0	31,6	39,0	46,4
13,5	17,5	26,5	32,3	39,5	46,9
14,0	18,0	27,0	32,8	40,0	47,5
14,5	18,6	27,5	33,4	40,5	48,1
15,0	19,2	28,0	43,0	41,0	48,6
15,5	19,7	28,5	34,5	41,5	49,2
16,0	20,2	29,0	35,0	42,0	49,8

Таблица 5.7. Данные количественной оценки методики определения толщины цинкового покрытия на стали

Толщина покрытия, мкм	Средняя арифметическая величина из данных толщин покрытия	Средняя квадратичная величина единичного определения	Средняя квадратичная величина среднего результата	Абсолютная погрешность	Относительная максимальная погрешность, %
10	9,8	0,57	0,18	0,36	3,68
15	14,2	1,52	0,47	0,94	6,60
20	20,0	0,88	0,28	0,56	2,80
25	25,6	1,56	0,47	0,94	3,67
30	29,1	1,31	0,42	0,84	2,89
35	35,5	1,71	0,54	1,08	3,05
40	40,9	1,94	0,62	1,23	3,01

Испытуемый образец помещают таким образом, чтобы оцинкованная поверхность была параллельна площадке электрода. Одновременно с включением дуги включают секундомер и следят за появлением в окуляре спектральных линий железа. При появлении отчетливо видимых трех линий Fe I 438,3 нм, Fe I 440,4, Fe I 441,5 нм секундомер останавливают, стрелка окуляра устанавливается на линию Fe I 438,3 нм. Аналитический промежуток 3 мм, время единичного определения 1–2 мин, диаметр пораженного участка не превышает 1 мм. Ввиду незначительных поражений можно делать анализ в разных точках покрытия, что дает представление о равномерности толщины покрытия по всей поверхности. Эталонные покрытия были изготовлены Красноярским институтом цветных металлов и золота. В зависимости от времени прогорания толщины покрытия, а также абсолютные и относительные погрешности для разных толщин приведены соответственно в табл. 5.6 и 5.7. Из приведенных данных видно, что максимальная абсолютная погрешность данного метода не превышала 1,23 мкм. Таким методом можно определять толщину пассивированного покрытия и многих других металлических покрытий на стальной основе [57].

5.14. Спектральный контроль толщины многослойных покрытий с помощью стилоскопа

Как известно, время, протекающее от включения разряда до появления спектральных линий основы изделия, зависит от толщины покрытия. Между испытуемым изделием, толщина покрытия которого должна быть измерена, и постоянным стержневым электродом, заточенным на острие и имеющим состав, отличный от состава изделия, создается разряд низковольтной искры или дуги с малым током. Одновременно с включением разряда начинается отсчет времени по секундомеру и с помощью стилоскопа ведется наблюдение за спектральной линией, принадлежащей материалу основы. Появление ее указывает на разрушение разрядом некоторого участка покрытия. Когда интенсивность выбранной линии спектра основы становится равной интенсивности другой выбранной линии, принадлежащей спектру материала покрытия или постоянного электрода, отсчет времени заканчивается. Найденное таким образом время служит мерой толщины покрытия [58].

Предварительно по образцам с известными толщинами покрытий строятся градуировочные графики, по которым в дальнейшем определяется толщина покрытий. Обычно по оси ординат откладывается время в секундах, а по оси абсцисс – толщина покрытия в микрометрах.

При проведении анализа необходимо учитывать два требования: во-первых, чтобы материал постоянного электрода был отличен от материала основы; во-вторых, чтобы выбранная линия спектра основы была более интенсивной, чем линия материала покрытия. Эти требования налагают дополнительные ограничения на выбор аналитических пар линий. Выбор возможно значительно облегчить, если для каждого вида покрытия подбирать соответствующий постоянный электрод. Возможны следующие пути подбора материала постоянного электрода:

- 1) материал постоянного электрода отличен от материала основы, от материала покрытия и по возможности беден линиями (уголь сравнивается с линией покрытия);

2) материал постоянного электрода отличен от материала основы, но может совпадать с материалом покрытия; позволяющаяся линия вещества основы сравнивается с линией постоянного электрода;

3) материал постоянного электрода может быть одинаковым или отличным от материала основы, но обязательно отличен от материала покрытия. Линия покрытия в этом случае сравнивается с линией материала постоянного электрода. Линия покрытия выбирается такой, чтобы она в начале воздействия разряда была немного интенсивнее линии сравнения, принадлежащей постоянному электроду. Отсчет времени, как и в предыдущих случаях, прекращается при достижении равенства интенсивности линий.

Руководствуясь этим, рекомендованы пары линий и постоянные электроды для исследуемых покрытий (табл. 5.8).

Таблица 5.8. Рекомендованные пары спектральных линий и материал подставного электрода для спектрального контроля толщины и элементного состава покрытий с помощью стилоскопа

Исследуемое покрытие	Линия, изменяющая свою интенсивность	Линия сравнения	Материал подставного электрода
Медные покрытия на железной основе	Fe I 527,0	Cu I 529,3	Медь
Никелевое покрытие на железной основе	Fe I 440,5	Ni I 440,2	
Кадмиевое покрытие на любой основе	Cd I 479,9	Zn I 480,1	Цинк
Серебряное покрытие на любой основе	Ag I 520,9	Cu I 521,8	Медь
Хромовое покрытие на любой основе	Cr I 520,8	Cu I 522,0	
Трехслойное покрытие медь–никель–хром на железной основе, общий слой медь–никель	Fe I 527,0	Cu I 529,3	
Слой никеля	Cu I 515,3	Fe I 523,9	Железо

Из графиков на рис. 5.20 видна необходимость тщательной установки аналитического вспомогательного промежутка, а также воспроизводимой формы заточки электродов. Дополнительное включение емкости приводит к возрастанию мощности разряда и интенсивности спектра. Время пробоя при этом сокращается.

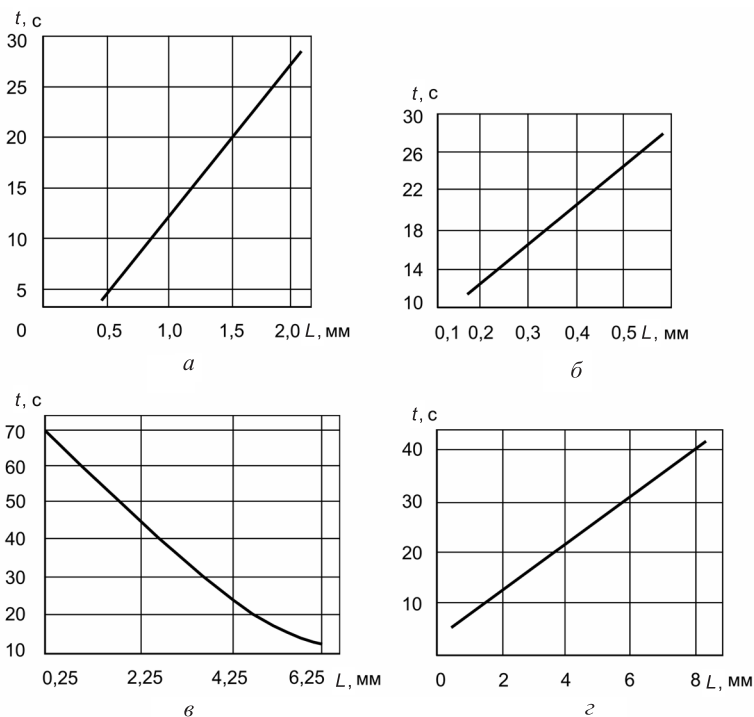


Рис. 5.20. Графики зависимости времени пробы медного покрытия от величины аналитического промежутка (*а*), зазора в разряднике активизатора (*б*), емкости разрядного контура (*в*) и площадки вспомогательного электрода (*г*)

При анализе покрытий не допустима экранировка излучения испытуемым образцом. Интенсивность спектра увеличивается путем фокусировки разряда на щель стилоскопа. По результатам исследований можно рекомендовать оптимальные условия для контроля покрытий: аналитический промежуток 1 мм, разрядник 0,4 мм, дополнительная емкость 2 мкФ, расстояние от канала разряда до щели 435 мм, от конденсорной линзы до щели 260 мм, подставной электрод, заточенный на усеченный конус с площадкой диаметром 0,5 мм. При этих условиях время прогорания покрытий составляло 10–40 с. Этот аналитический режим обрабатывался при получении градуировочных графиков.

Применялись четыре группы эталонов: 1) с медным покрытием (3,8 и 18 мкм); 2) с никелевым покрытием (3,9 и 12 мкм); 3) с цинковым покрытием (5, 10 и 14 мкм); 4) трехслойные покрытия двух типов: медь – 6 мкм, никель – 4, хром – 1 мкм. На рис. 5.21 представлены градуировочные графики для определения толщины однослойных никелевых (*a*) и трехслойных медь–никель–хром (*б*, *в*). При измерении трехслойного покрытия типа медь–никель–хром интерес представляли толщины слоев меди и никеля. Для этой цели вначале определяли суммарную толщину слоя меди и никеля (*б*), а затем толщину никеля (*в*).

Одним из основных достоинств спектрального метода определения толщины покрытия является определение толщин на готовых изделиях. Погрешность определения составляет 1 мкм. Причем эта погрешность может быть снижена путем многократного измерения (среднее из четырех определений). Сопоставление с результатами В. П. Борзова [69], полученными на спектрографе, показало, что стилоскопическое определение толщины точности, осуществляемое с меньшей затратой времени и материалов, не уступает по прочности методам с использованием спектрографа с фотографической регистрацией спектра.

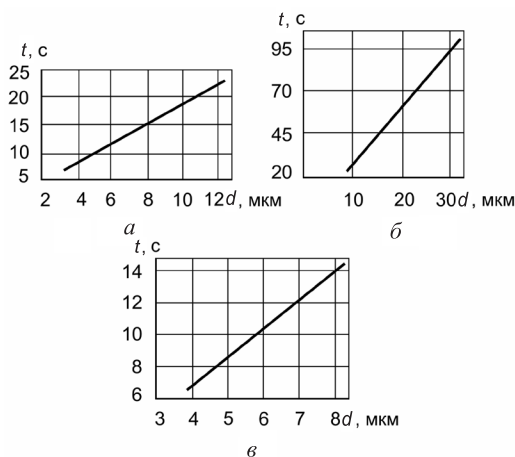


Рис. 5.21. Градуировочные графики для определения толщины никелевого покрытия на железной основе (*a*), суммарной толщины меди и никеля в трехслойном покрытии (*б*, *в*)

5.15. Спектральный метод определения толщины гальванических покрытий

Излучение спектров гальванических покрытий имеет ряд существенных особенностей. По мере горения разряда наблюдается непрерывное изменение интенсивностей спектральных линий покрытия и основы, связанное с выгоранием покрытия. При этом скорость изменения интенсивности зависит от толщины покрытия, силы тока разряда и некоторых других факторов.

Для изучения этих особенностей применяется фотографирование спектров излучения различных покрытий на равномерно передвигающуюся фотопластинку. Кассета передвигается с помощью мотора, объединенного с редуктором, со скоростью 30 мм/мин. Время горения разряда – 140 с. Полученные развертки спектров фотометрировались на микрофотометре с уменьшенной высотой щели через каждые 2 мм (4 с горения разряда).

Спектры фотографировались на спектрографе ИСП-22; ширина щели – 0,02 мм, высота – 1 мм. Верхние электроды для большинства покрытий применялись медные, в отдельных случаях железные или алюминиевые. Для возбуждения спектра служила дуга переменного тока (1,2–1,5 А) от генератора ДГ-1 [59]. Было исследовано 10 видов однослойных и 2 вида многослойных покрытий. Скорость изменения интенсивностей линий покрытий сильно зависела от летучести элемента покрытия.

На рис. 5.22 представлены графики разверток спектров четырех покрытий, нанесенных на сталь. Толщина первых трех покрытий одинакова, толщина кадмия почти вдвое больше. Несмотря на это, кадмий выгорает намного быстрее, чем хром, никель и медь, что хорошо согласуется с расположением этих элементов в ряде летучести. Эта скорость, кроме того, увеличивается с увеличением летучести основы.

Если основа более летуча, чем покрытие, то меняется характер изменения интенсивностей линий покрытия: появляется характерный максимум интенсивности. Наличие этих максимумов объясняется тем, что более летучая основа ускоряет поступление покрытия в разряд. Это продолжается лишь до тех пор,

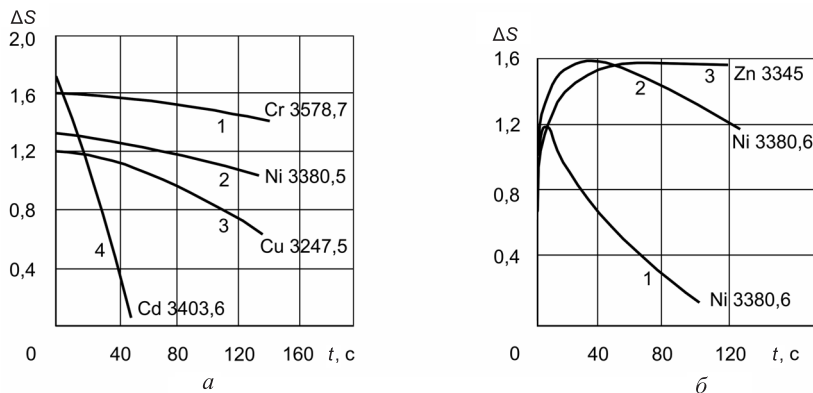


Рис. 5.22. Зависимость скорости прогорания покрытия от вида материала: *a* – 1 – хром по стали (8,3 мкм); 2 – никель по стали (9 мкм); 3 – медь по стали (9 мкм); 4 – кадмий по стали (1,5 мкм) и зависимость величины положения максимума интенсивности линий покрытия от толщины: *b* – 1 – никель по латуни (2,8 мкм); 2 – никель по латуни (18 мкм), 3 – цинк основы

пока покрытие достаточно не прогорит, после чего начинается уменьшение интенсивностей линий покрытия. Величина и положение максимумов для данного покрытия и основы зависят от толщины покрытия.

На рис. 5.22 представлены графики для никелевого покрытия по латуни двух толщин. Для более толстого слоя максимум сдвигается с 5-й на 30-ю секунду, значительно возрастает и расширяется. Появление максимума в этом случае определяется наличием в основе легколетучего цинка. На этом же рисунке хорошо виден характер изменения интенсивности спектра основы.

Для определения толщины покрытий используется набор эталонов, охватывающих возможный интервал изменения толщин данного покрытия. Эталонные диски (диаметром 60–70 мм, толщиной 3–4 мм) должны иметь покрытие, равномерно нанесенное по поверхности. Для определения толщины покрытия на эталонах образцы взвешиваются на аналитических весах до и после нанесения покрытия. Расчет толщины производится по формуле

$$h = \frac{P \cdot 10^4}{S\lambda}, \quad (5.1)$$

где h – толщина покрытия, мкм; P – разность в массе образца до и после нанесения покрытия; S – площадь покрытия, см²; λ – удельный вес покрытия.

Контроль равномерности покрытий по толщине проводился по известному методу [37].

Изготовление эталонов многослойных покрытий, естественно, сложнее. Необходимость эталонирования нескольких слоев одновременно увеличивает общее число эталонов и трудность их изготовления. В табл. 5.9 приведены данные об эталонах для определения толщины трехслойного покрытия медь–никель–хром по стали. Комплект состоит из трех подгрупп. В каждой подгруппе меняется толщина лишь одного слоя. Такой набор позволил нам исследовать возможность устранения влияния измерений толщины других слоев на определение толщины данного слоя.

Таблица 5.9. Условия определения толщины однослойных покрытий

Покрытие и основа	Интервал определяемой толщины, мкм	Верхний электрод	Время экспозиции, с	Линия покрытия, нм	Линия основы, нм	Вероятная погрешность определения, %
Хром по латуни	1–10	Медь	40	Cr I 302,4	Zn I 307,6	8,1
Никель по латуни	2–20	Медь	40	Ni I 308,3	Zn I 307,6	6,4
Хром по стали	2–12	Медь	40	Cr I 300,5	Fe I 300,7	7,8
Никель по стали	2–20	Медь	40	Ni I 308,0	Fe I 307,5	7,4
Кадмий по стали	2–35	Медь	40	Cd I 326,1	Fe I 302,1	8,0
Медь по стали	3–20	Никель	40	Cu I 282,4	Fe I 281,3	6,9

Следует отметить, что ошибка, вносимая неравномерностью покрытия эталонов по толщине, весьма значительна и составляет около 8%.

Для определения толщины однослойных покрытий рекомендуется использовать взаимозависимость относительной интенсивности пары спектральных линий, одна из которых принадлежит элементу покрытия, другая – элементу основы. Так как эталоны покрытий могут быть использованы ограниченное число раз, следует применять метод постоянного градуировочного графика.

Фактор контрастности γ определялся по известным линиям спектра железа. Для построения постоянных графиков каждый эталон фотографировался 18–20 раз в разных точках на 5–6 пластинках. На рис. 5.23 представлен постоянный график для определения толщины кадмия по стали.

В табл. 5.9 приведены условия определения толщины шести видов однослойных покрытий. Для проверки правильности результатов было проведено параллельное определение толщины двадцати образцов одного из покрытий спектральным, капельным методами и методом взвешивания. Сопоставление данных подтвердило правильность получаемых результатов. Кроме того, сопоставление показало, что в отличие от капельного ошибка спектрального метода не зависит от толщины покрытия.

Задача определения толщины многослойных покрытий более сложна. В этом случае трудно подобрать единые условия для разных слоев.

Для определения толщины верхнего слоя нужно использовать зависимость относительной интенсивности пары спектральных линий покрытие–верхний электрод от толщины верхнего слоя. Толщину нижнего слоя следует определять по относительной интенсивности линий покрытие–основа. При этом время экспозиции должно быть таким, чтобы

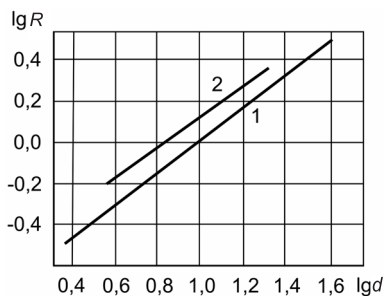


Рис. 5.23. Градуировочные графики: 1 – для определения толщины кадмиевого покрытия по стали; 2 – для определения толщины медного слоя в трехслойном покрытии медь–никель–хром по стали

фотопластинка полностью зафиксировала максимум интенсивности для линий наиболее толстого из определяемых покрытий.

Более трудным является определение толщины среднего слоя в трехслойном покрытии. Мы использовали то обстоятельство, что верхний слой в таких покрытиях часто является декоративным. Тогда определение толщины среднего слоя возможно по относительной интенсивности пары линий среднее покрытие—верхний электрод. Наличие верхнего тонкого слоя практически не сказывается на определении толщины среднего слоя.

В табл. 5.10 приведены условия для определения толщины двух наиболее распространенных многослойных покрытий. Определение толщины хрома и никеля в двухслойном покрытии по латуни производится по одному снимку. Для трехслойного покрытия необходимы два снимка. На рис. 5.23 представлен постоянный график 2 для определения толщины нижнего медного слоя в этом покрытии. Из рисунка видно, что все эталоны достаточно удовлетворительно ложатся на одну прямую.

Таблица 5.10. Условия определения толщины многослойных покрытий

Покрытие и основа	Интервал определяемой толщины, мкм	Сила тока дуги α , А	Материал верхнего электрода	Время экспозиции, с	Линия покрытия, нм	Линия сравнения, нм	Вероятная погрешность определения, %
Двухслойное покрытие хром—никель по латуни	1–10	1,2	Железо	75	Cr I 301,4	Fe I 300,9	8,0
	1–10	1,2	Железо	75	Ni I 301,2	Zn I 330,2	9,3
Трехслойное покрытие хром—никель—медь по стали	1–5	1,5	Никель	75	Cr II 267,7	Ni I 282,1	6,3
	5–25	1,5	Медь	60	Ni I 306,4	Cu I 306,3	9,6
	5–25	1,5	Никель	75	Cu I 282,4	Fe I 281,3	6,0

Такая же картина получена и для двух других слоев. Более того, для верхнего слоя на общий график ложатся эталоны для хрома при трехслойном и однослойном покрытии по стали, снятые в одинаковых условиях. Эти результаты показывают, что количество необходимых эталонов для анализа многослойных

покрытий может быть уменьшено до 5–6. При проведении определений каждый образец фотографируется не менее двух раз. Постоянство градуировочных графиков необходимо периодически проверять. Сопоставление получаемых результатов подтвердило правильность предложенной методики.

5.16. Микроанализ покрытий на керамике

Известно, что электроды керамических конденсаторов обычно наносят на керамику посредством выжигания паст, содержащих благородные металлы. Рецептуры этих паст подбирают эмпирически. Такой односторонний подход к решению вопроса повышения адгезии покрытия с керамикой, являющегося составной частью проблемы обеспечения стабильности диэлектрических свойств керамических конденсаторов, не может дать надежных результатов. Установлено, что адгезия серебряного покрытия с керамикой зависит от состава плавня, содержащегося в пасте, и от состава самой керамики. Однако природа зоны контакта покрытия с керамикой не выяснена, и нет ясного представления о характере взаимодействия керамики с веществами, входящими в состав пасты в качестве плавней. Многокомпонентность и многофазность этих материалов значительно усложняют подобного рода исследования. Результаты микроспектрального анализа в какой-то мере позволяют исключить эмпирический подход к подбору состава паст и выяснить оптимальные технологические условия серебрения керамических изделий.

Относительно малая чувствительность обычного спектрального анализа не дает возможности исследовать переходный и металлический слои на керамических образцах, измеряемые несколькими микрометрами и только в отдельных случаях составляющие 10–20 мкм. Поэтому для этой цели приемлем микроспектральный анализ, отличающийся высокой чувствительностью.

Используется установка типа МСЛ-1. На столик микроскопа помещается взятая с поверхности образца проба, к которой

подводятся два остро заточенных микроэлектрода из меди, алюминия или платины. В качестве эталонов применяются спектры смесей с известным соотношением интересовавших компонентов плавней и керамики. Концентрация элементов, содержащихся в анализируемой пробе, устанавливается с помощью градуировочного графика относительная интенсивность линий–концентрация.

Анализ проводится по аналитическим линиям элементов: Ca II 312,8 нм, Bi I 306,8, Zr II 339,2, Pb III 317,7, В I 249,7, Ag I 342,8 нм. Показано, что в слое серебра содержатся растворимые в плавиковой кислоте окислы кальция, титана, бора, циркония и серебра. Сопоставление относительных количеств окислов кальция и циркония в слое серебра и керамике показывает, что эти компоненты диффундируют в покрытие легче, чем титан.

Анализ контактной (переходной) зоны показал, что в ней содержатся кроме элементов в керамике Ca, Ti, Zr элементы, входящие в состав плавней – В, Bi, Pb. Наличие весьма незначительного количества бора объясняется, по-видимому, тем, что V_2O_3 при термообработке полностью остается в покрытии. В состав переходного слоя в больших количествах входят свинец и висмут. В контактной зоне обнаружено также повышенное по сравнению с керамикой содержание циркония. Наличие линии висмута свидетельствует об его диффузии в объем керамики на значительную глубину.

Эмиссионным спектральным микроанализом выявлены также некоторые особенности распределения компонентов керамики и плавней в покрытии и в контактной зоне. Установлено, что кислотный окисел вступает во взаимодействие с компонентами керамики. Кроме того, в покрытии обнаруживаются окислы, входящие в состав керамики. При этом относительное содержание Zr и Ca в покрытии выше по сравнению с содержанием их в керамике. Основная масса окислов свинца и висмута, входящих в состав плавней, обнаружена в контактной зоне. Данный метод позволяет не только контролировать элементный состав, но и толщину покрытий.

5.17. Послойный анализ поверхностной зоны окисления титанового сплава

Предлагается методика прямого послойного анализа распределения легирующих примесей в поверхностных слоях титанового сплава. В качестве источника возбуждения спектра используется импульсный разряд в охлаждаемом жидким азотом полом катоде. Параметры разряда: длительность импульсов тока 10 мкс, частота следования импульсов 4 кГц, амплитуда импульсов тока 1,8 А. Спектры регистрировались на спектрографе ИСП-30 с однолинзовой системой освещения фотопластинки «Микро» чувствительностью 45 ед. ГОСТа.

Образцы, подвергнутые окислению в специальных условиях, представляли пластинки размером $2,0 \times 1,0 \times 0,1$ см, состоящие из низколегированного алюминия и титана, легированного цирконием. После окисления вырезали образец диаметром 4 мм, глубиной 7 мм и помещали в разрядную трубку, заполняемую аргоном спектральной частоты до давления 100 Па. Затем включали разряд и начинали съемку спектра. Аналитические линии Ti I 345,6 нм, Zr II 343,8, Al II 308,2 нм.

Послойное распыление поверхности образцов и съемку спектров проводили в течение 1–2 ч с временем отдельных экспозиций 1 мин. При этом в течение каждой экспозиции регистрировали спектр, соответствующий распыленному за это время слою поверхности образца. После окончания съемки и извлечения образца из разрядной трубки измеряли уменьшение толщины образца в процессе его распыления в разряде. Зная изменение толщины и время распыления, определяли скорость распыления и рассчитывали глубину залегания слоя, соответствующего каждой отдельной одноминутной экспозиции спектра.

С помощью описанной методики были проанализированы образцы титанового сплава, подвергшиеся окислению в кислороде и водяном паре в различных температурно-временных режимах [60].

На рис. 5.24 приведены кривые относительного распределения концентраций циркония в поверхностных слоях образца,

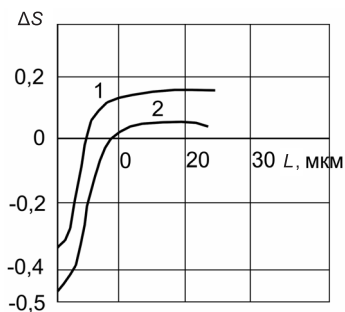


Рис. 5.24. Относительное распределение концентраций Zr (1) и Al (2) в поверхностных слоях образца

подвергнувшегося окислению в течение 3 ч в атмосфере кислорода при 550 °С. Перераспределение легирующих компонентов сплава наблюдается до глубины 7–10 мкм. Было установлено, что концентрация циркония и алюминия в поверхностном слое этого образца в 3 раза меньше, чем в сплаве.

Воспроизводимость результатов анализа оценивали путем многократной съемки спектров неокисленных образцов титанового сплава.

Относительное стандартное отклонение единичных значений ΔS от среднего ΔS составляет 0,07 и 0,05 для Zr и Al соответственно.

5.18. Прямой спектральный анализ полупроводниковых слоев

Во многих областях промышленности требуется определить распределение элементов от поверхности изделия в глубину. Для этой цели перспективны методы эмиссионного спектрального послойного анализа. Эти методы могут также применяться для контроля металлических, диэлектрических и полупроводниковых покрытий, в том числе и многослойных. В качестве примера рассмотрим метод прямого спектрального анализа полупроводниковых пленок на диэлектрической подложке [61].

Диэлектрическая подложка исключает применение для этой цели распространенных спектроаналитических источников света (дуга, искра). В связи с этим был разработан источник света, представляющий собой маломощный высокочастотный разряд при атмосферном давлении. Диэлектрическая подложка не препятствует зажиганию высокочастотного разряда у слоя, а возможность работать при атмосферном давлении упрощает и ускоряет процедуру анализа.

Принципиальная схема этого источника света изображена на рис. 5.25.

Высокочастотный разряд от генератора мощностью 50 Вт частотой 10 МГц проходил между электродами 1. Верхним электродом служила вольфрамовая проволока диаметром 0,5 мм. Подложка 2 с анализируемым слоем помещалась на кварцевом столике 3. Излучение плазмы высокочастотного разряда 4 направлялось на входную щель спектрографа ИСП-28. Если анализируемые элементы вступали в реакцию с воздухом, образуя труднолетучие соединения, то для предотвращения уменьшения чувствительности определений пробу накрывали негерметизированным плексиглазовым колпаком 5, который имел кварцевое окно 6 для наблюдения. Колпак продувался аргоном со скоростью 4 л/мин. При смене образца он приподнимался, а на кварцевый столик помещалось следующее изделие. Нижний и верхний электроды крепились в штативе для спектрального анализа.

Установка в течение полутора лет использовалась для анализа полупроводниковых халькогенидных пленок толщиной 10^{-6} – 10^{-4} см на кварцевых подложках толщиной 1–2 мм. Спектр фотографировался на фотопластинках спектрального типа П чувствительностью 14 ед. ГОСТа. Время экспозиции 40 с.

Были получены спектры пленок системы мышьяк–теллур. Установка может также использоваться для разработки методов спектрального анализа пленок с различным составом компонентов. Эталоны наносились на кварцевые подложки в виде капли азотнокислого раствора мышьяка и теллура. Чтобы предотвратить растекание капли по пластинке, на края подложки наносился 5%-ный раствор полистирола в бензоле. Перед помещением в источник света капля высушивалась под инфракрасной лампой.

Аналогичная процедура проводилась с анализируемой пленкой. При анализе типов пленок, для

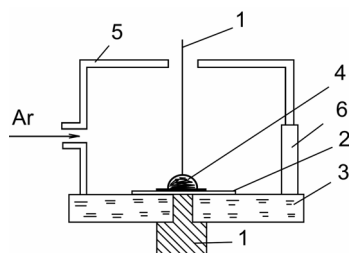


Рис. 5.25. Принципиальная схема установки с высокочастотным разрядом: 1 – электроды; 2 – подложка; 3 – столик; 4 – плазма; 5 – колпак; 6 – окно

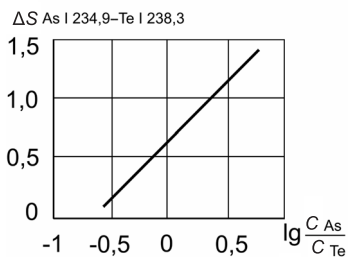


Рис. 5.26. Градуировочный график для определения мышьяка в полупроводниковых пленках

которых аналитический сигнал после этого оставался тем же самым, что и при непосредственном анализе изделия, эта процедура в дальнейшем опускалась. Так было и для системы мышьяк–теллур. В связи с тем что толщина полупроводникового слоя у разных изделий может отличаться, исследовалась зависимость разности почернения аналитических линий мышьяка и теллура (As I 234,9 и Te I 238,3 нм) от массы анализируемой навески. Оказалось, что в исследованном диапазоне $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ г влияние на результаты анализа толщины полупроводникового слоя не существенно.

Из рис. 5.26 видно, что градуировочный график прямолинеен, а тангенс угла его наклона близок к единице. Поскольку в качестве определяемого элемента и элемента сравнения служат компоненты бинарной полупроводниковой системы, чувствительность аналитического сигнала к изменению концентрации определяемого элемента выше, чем при введении внутреннего стандарта.

Воспроизводимость метода вычислялась по результатам срока определений в пробах некоторых из исследованных составов. Оказалось, что при трехкратном анализе каждого изделия относительная квадратичная ошибка определения мышьяка и теллура меняется в диапазоне примерно 3–10% при изменении концентрации этих элементов 80 и 20% соответственно.

5.19. Послойный спектральный анализ в разряде с полым катодом

Прямой спектральный анализ выполнялся в отрицательном тлеющем разряде в полым катоде. Образец пленки на проводящей подложке помещался на дно охлаждаемого полого катода, выполненного из алюминия высокой чистоты, который распы-

лялся хуже, чем исследуемые нами пленки. Энергия ионов аргона (или неона), бомбардирующих слой, составляет около $3 \cdot 10^2$ эВ, при этом глубина проникновения ионов не больше нескольких ангстрем. Плотность ионного тока составляет $10\text{--}24$ мА/см².

Принципиальная возможность применения охлаждаемого полого катода для послойного анализа была изучена на примере анализа пленок из хлоридов сурьмы и висмута [62]. Чередующиеся слои хлоридов сурьмы и висмута наносились на графитовую подложку. Толщина слоя каждого хлорида определялась весовым методом и составляла $\approx 10^{-5}$ см. В источнике света создавался вакуум 10^{-4} тор, после чего напускался аргон до давления $0,5^{-1}$ тор и зажигался разряд. На рис. 5.27 представлено изменение аналитического сигнала сурьмы (первый максимум), висмута (второй максимум) и углерода (первая ветвь кривой). В качестве аналитических линий использовались Sb I 259,8 нм, Bi I 306,7, C I 324,7 нм, линией сравнения служил фон. Равномерность травления слоев и разрешение по глубине достаточны для раздельного послойного анализа пленок толщиной $\approx 10^{-6}$ см.

Разряд с полым катодом был применен также для послойного анализа состава окисной пленки на поверхности хромистой стали. Данная задача представляет интерес в связи с изучением свойств материалов и сплавов, обладающих достаточной

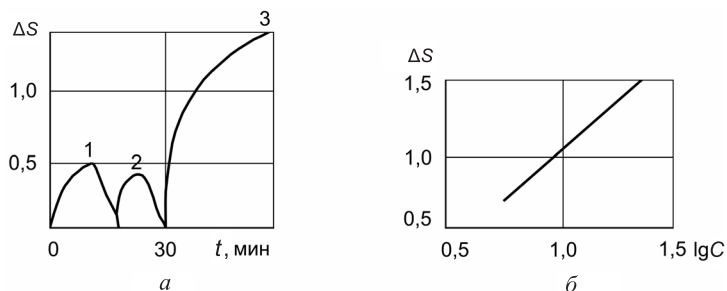


Рис. 5.27. Изменение аналитического сигнала при послойном анализе пленок из хлоридов сурьмы и висмута: 1 – $\Delta S = S_{\text{Sb}} - S_{\text{ф}}$; 2 – $\Delta S_{\text{SbBi}} - S_{\text{ф}}$; 3 – $\Delta S = S_{\text{C}} - S_{\text{ф}}$; a – общая толщина слоев $\approx 10^{-5}$ см; b – градуировочный график для определения хрома в стали $\Delta S = S_{\text{Cr}} - S_{\text{ф}}$

устойчивостью к высоким температурам и различного рода средам. Влияние коррозии приводит к изменению состава поверхностной пленки. Поэтому состав и толщина пленки являются показателями коррозионной стойкости материала.

Анализировались стали с различным содержанием хрома (от 8 до 18%). Послойному анализу подвергались также пленки, полученные в результате окисления этих сталей при температуре 9000 °С в атмосфере воздуха в течение 1–2 ч.

В качестве эталонов при анализе поверхности стали, не подвергавшейся окислению, использовался комплект стандартных образцов № 54 для спектрального анализа сталей, а также образцы сталей, предварительно проанализированные различными методами. Эталоны представляли собой диски диаметром 5 мм и толщиной 1,5–2,0 мм, поверхность которых перед анализом полировалась. Комплект эталонов для анализа окисной пленки на поверхности готовился смещением Cr_2O_3 и Fe_2O_3 в определенном соотношении путем растирания в агатовой ступке.

Окисная форма железа и хрома, используемая для приготовления порошкообразных эталонов, может быть любой, так как скорость распыления соединений железа и хрома одинакова. Было показано, что на результаты анализа влияет только соотношение компонентов в образце, поэтому масса образца строго не контролировалась. Порошкообразные эталоны насыпались на дно алюминиевого катода и утрамбовывались.

Для коррекции положения градуировочного графика применяли метод контрольного эталона. На рис. 5.28 приведены графики зависимости концентрации хрома от времени распыления сталей с содержанием 6,57; 13,54 и 18,35%. Для определения толщины распыленного слоя пленки образец наполовину закрывали фторопластовой пластинкой, толщину образуемого среза определяли двойным микроскопом МИС-11. Толщина окисной пленки также контролировалась весовым методом. Как видно из рис. 5.28, *a*, колебания содержания хрома вблизи поверхности не превышают ошибки метода спектрального анализа, равной при анализе металла 7%. Графики на рисунке усреднены из 10 определений.

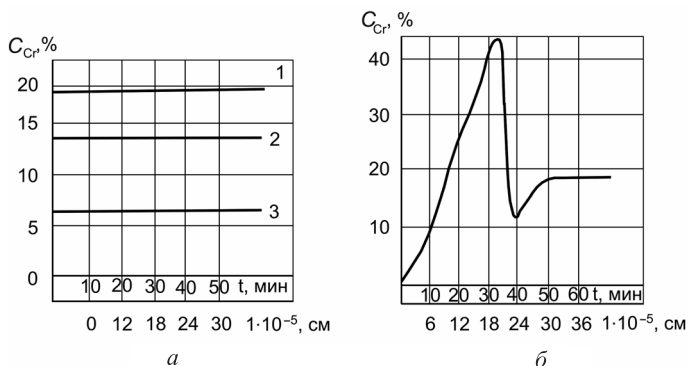


Рис. 5.28. Распределение хрома в поверхностном слое стали без окисной пленки: *a* – 1 – образец стали с содержанием хрома 18,35%; 2 – 13,54; 3 – 6,57% и с окисной пленкой (*б*)

Как видно из рис. 5.28, *б*, где приведены результаты послойного анализа окисной пленки на поверхности одной из сталей, окалина практически состоит из двух слоев. Наружный слой пленки не содержит хрома и состоит из Fe_2O_3 ; внутренний же слой состоит из хромистой шпинели и имеет повышенную концентрацию хрома. Образование внутреннего богатого хромом слоя окалина, по-видимому, обусловлено диффузионным уходом к поверхности железа и встречной диффузией кислорода, связывающего железо в Fe_2O_3 . Диффузия хрома столь медленная, что практически хром остается в пределах первоначального размера образца. Во внешних слоях окалина хрома нет, а содержание хрома во внутреннем слое примерно в 2 раза выше, чем в исходной стали.

При выполнении послойного анализа окалина изучали слои толщиной $6 \cdot 10^{-6}$ см. При необходимости толщину анализируемого слоя можно уменьшить. Средняя относительная квадратичная погрешность единичного определения при анализе пленки составляла $\approx 9\%$.

Метод применялся также для послойного анализа халькогенидных пленок. Поскольку чувствительность прямого спектрального анализа последних с полым катодом мала, то для решения

этой задачи разряд в полном катоде использовался только для распыления слоя на мишень, а последующий анализ мишени проводился в дуговом источнике света, чувствительность определений с которым выше.

Процедура переноса материала распыленного слоя на мишень выполнялась следующим образом: внутрь катода вставлялась мишень, представляющая собой цилиндр, плотно прилегающий к стенкам катода и распыляющийся хуже, чем проба. После распыления проба смывалась с мишени азотной кислотой и анализировалась. В качестве эталонов применялись азотно-кислые растворы мышьяка и теллура. При изучении пленки толщиной $1 \cdot 10^{-4}$ см удавалось получить разрешение по глубине $3 \cdot 10^{-5}$ см. По литературным данным наилучшее разрешение при анализе таких пленок известными методами составляло $3 \cdot 10^{-4}$ см. Воспроизводимость послойного анализа халькогенидных пленок этим методом не хуже 15%.

Итак, разработан прямой метод послойного спектрального анализа пленок в полном катоде с разрешением по глубине 10^{-6} см, который применяется для послойного спектрального анализа сталей. С использованием разряда в полном катоде для послойного травления и дугового источника для последующего спектрального анализа проведен послойный анализ халькогенидных пленок с разрешением по глубине $3 \cdot 10^{-5}$ см.

5.20. Послойный атомно-эмиссионный спектральный анализ в источниках света с катодным распылением проб

Развитие науки, техники и производства ставит перед современными методами анализа веществ новые все более сложные задачи. Одной из актуальных в области производства новых материалов стала проблема анализа послойных неоднородностей в них. Для примера достаточно назвать такие отрасли производства, как микроэлектроника, где требуются и создаются материалы и приборы на основе пленочных и слоистых структур, металлургия и металловедение, где процесс образования коррозионных пленок и их прочность во многом определяют технологию

производства и возможность применения тех или иных сталей и сплавов в качестве конструкционных материалов. Очевидно, что упомянутые и многие другие области народного хозяйства должны быть обеспечены эффективными методами контроля, позволяющими анализировать поверхностные слои и послойное распределение элементного состава в них.

Одним из возможных путей решения этой задачи является применение атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием источников возбуждения спектра, в которых атомизация анализируемых материалов происходит в результате процесса катодного распыления. К таким источникам относятся тлеющий разряд с плоским катодом (разряд Гримма), тлеющий разряд в охлаждаемом полом катоде и свечение, возникающее при ионной бомбардировке в вакууме поверхности твердого тела. Общей особенностью этих источников света является, как указано выше, распыление анализируемой пробы при бомбардировке ее поверхности ионами инертного газа. Однако есть и различия. Если для источника света с ионным пучком требуется достаточно высокий вакуум (10^{-6} – 10^{-8} гПа), а возбуждение и излучение спектра обусловлены явлением ионно-фотонной эмиссии (ИФЭ), то разряд Гримма (РГ) и разряд в охлаждаемом полом катоде (ОПК) происходят в атмосфере инертного газа (обычно аргона) при давлении в несколько гектопаскалей, а возбуждение и излучение спектра – в плазме тлеющего разряда [63].

Рассмотрим некоторые особенности применения разряда Гримма. Имеется методика послойного анализа полупроводниковых пленок арсенида галлия толщиной 0,7–10 мкм. Для придания поверхности образцов необходимой электропроводности ее предварительно покрывают слоем серебра. Воспроизводимость результатов анализа – 10%, а предел обнаружения олова при анализируемой площади образца 0,6 см² и толщине слоя 2 мкм – $3 \cdot 10^{16}$ атомов в 1 см². Приведен также анализ послойного распределения сурьмы в пленке CaAsSb толщиной 10 мкм, которая распылялась со скоростью 0,3 мкм/мин. Рассмотрена работа по контролю степени чистоты железа, а также послойному анализу пленок пассивации на нержавеющей стали

и изучению распределения электрода в стальных листах с разрешением по глубине 0,05–1,0 мкм. Широкое применение РГ получил при послойном анализе различных покрытий на сталях и сплавах. Анализируются как одноэлементные покрытия (цинковые на железе, медные на никеле), так и двухэлементные Fe–Zn на меди, Ni–Zn на стали, Sn–Ni на стали.

Таким образом, применение РГ для целей послойного анализа представляется вполне сформировавшимся направлением развития атомно-эмиссионного спектрального анализа для решения многих задач. В связи с этим в данной работе подробно рассмотрены физические основы и практическое использование этих источников света по отдельности.

Обзор публикаций, приведенный в статье [63], по применению атомно-эмиссионной спектроскопии в источниках света с катодным распылением проб для решения задач послойного анализа убедительно показывает широкие возможности ее использования для анализа как электропроводных, так и диэлектрических материалов с разрешением по слоям от 1 нм для метода ионно-фотонной эмиссии до 0,1 мкм для разряда Гримма и охлаждаемого полого катода. При этом глубина анализа для охлаждаемого полого катода может достигать 100 мкм.

5.21. Анализ послойного распределения элементов в зоне коррозионного повреждения Ti–Al-сплава методом атомно-эмиссионной спектроскопии с охлаждаемым полным катодом

Титан и его сплавы являются весьма ценными конструкционными материалами, которые широко используются в различных областях науки, техники и производства. Высокие прочность, твердость, хорошая пластичность в сочетании с малым удельным весом и достаточно высокой коррозионной устойчивостью в условиях высоких температур и агрессивных сред послужили предпосылкой для применения титановых сплавов в авиации, машиностроении, атомной энергетике, медицине и других областях народного хозяйства. Временной ресурс экс-

платации изготовленных из этих материалов изделий в значительной мере определяется прочностью образующейся на их поверхности коррозионной пленки. При этом существенным методом в процессе образования этой пленки является перераспределение компонентов сплава в поверхностном слое металла. Характер этого перераспределения и изучение динамики его образования представляют как научный, так и практический интерес.

Для послойного анализа зоны коррозионного повреждения образцов Ti–Al-сплава, образовавшейся в результате пребывания этих образцов на воздухе при высокой температуре, был применен метод атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием в качестве источника возбуждения спектра разряда в охлаждаемом полом катоде [64]. Этот источник света отличается от традиционных для атомно-эмиссионного спектрального анализа источников, таких, как дуга и искра, тем, что охлаждение катодной части разрядной трубки жидким азотом полностью исключает возможность термической атомизации пробы, т. е. ее испарение. В разряде с охлаждаемым полым катодом атомизация пробы, помещенной в полость катода, происходит лишь за счет процесса катодного распыления, который относится к числу поверхностных процессов. В связи с этим в рассматриваемом источнике света осуществляются непрерывное во времени травление поверхностного слоя образца в результате его бомбардировки ионами инертного газа, которым заполнена разрядная трубка, а также поступление распыленных атомов в плазму разряда и излучение ими атомного спектра.

Показано, что применение импульсного электропитания разрядной трубки позволяет распылять и, следовательно, анализировать поверхностные слои не только металлических, но и диэлектрических материалов.

Проба в виде диска размещалась на дне полого катода. Регистрация спектра осуществлялась с помощью спектрографа ИСП-30 на фотопластинках (спектрографические, тип 2). Съемка спектров анализируемых образцов проводилась в течение 1 ч с временем отдельных экспозиций 1 мин. При таком режиме съемки спектров анализу подвергались как поверхностные слои

пробы, принадлежащие коррозионной пленке, так и более глубоко расположенные, не затронутые коррозией слои сплава.

Результатом послойного анализа являлась зависимость относительной концентрации C_{Al}/C_{Ti} от глубины. Таким образом, разработанная методика применима для послойного анализа образцов Ti–Al-сплава, которые подвергались высокотемпературному нагреву (350, 550, 675, 800, 1000, 1200 °С) в течение 3 ч в атмосфере воздуха, а также для исходного образца сплава, не подвергавшегося высокотемпературным испытаниям. Как показали результаты анализа, при 350 и 550 °С не происходит какого-либо послойного изменения концентрации алюминия и наблюдается равномерное распределение его по глубине образцов аналогично тому, как это имеет место в исходном образце (рис. 5.29, а).

Для образца сплава, прошедшего испытания при 675 °С, наблюдается значительное повышение концентрации алюминия в поверхностном слое толщиной не более 0,2 мкм (рис. 5.29, б). После выдержки образца сплава в течение 3 ч при 800 °С имеет место более глубокое коррозионное повреждение поверхности и, соответственно, наблюдается более протяженная зона перераспределения концентрации компонентов сплава (рис. 5.29, в). При-

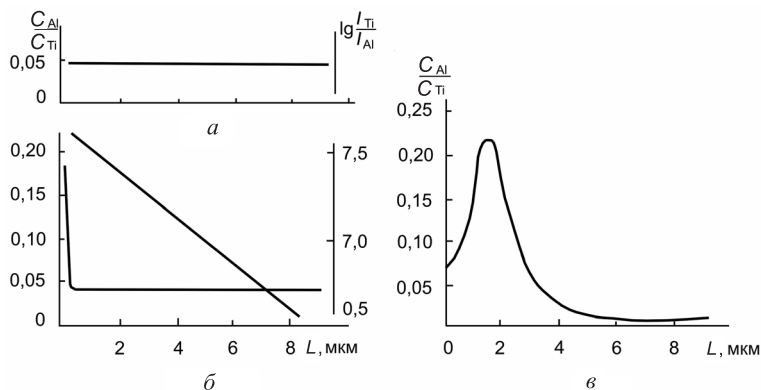


Рис. 5.29. Послойное распределение относительной концентрации алюминия в исходном образце (а) Ti–Al-сплава и в образцах, прошедших испытания в течение 3 ч на воздухе при $t = 675$ (б) и 800 °С (в)

чем если приповерхностная область повышенного содержания алюминия составляет около 3 мкм, то зона пониженного его содержания простирается на глубину от 3 мкм до нескольких десятков микрометров. Следует также отметить, что в данном случае максимум концентрации алюминия приходится на слои, лежащие на глубине 1,5–2,0 мкм, в то время как на поверхности коррозионной пленки концентрация алюминия ненамного превосходит таковую в исходном образце.

При повышении температуры испытаний до 1000 °С и более на поверхности Ti–Al-сплава образуется окалина, которая очень легко отделяется от металла и отличается очень большой хрупкостью, не позволяющей подготовить образец для анализа в полном катод. По этой причине для двух образцов был проведен послойный анализ лишь подокалинной области после удаления окалины. На рис. 5.30 приведены результаты этого анализа для образцов с температурой испытаний 1000 и 1200 °С. Как видно из рисунка, примыкающий к окалине слой образца обогащается алюминием, а более глуболежащие слои имеют содержание алюминия, приблизительно равное его содержанию в сплаве. При повышении температуры испытаний с 1000 до 1200 °С толщина поверхностного слоя подокалинной зоны с повышенным содержанием алюминия увеличивается с 1 до 10 мкм, что свидетельствует о проникновении коррозионного процесса при высоких температурах в подокалинную область образцов сплава.

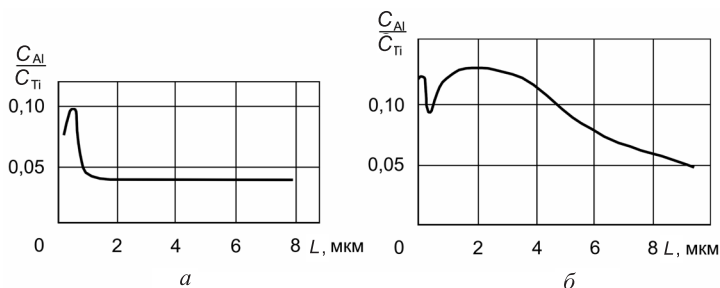


Рис. 5.30. Послойное распределение относительной концентрации алюминия в подокалинной зоне образцов Ti–Al-сплава, прошедших испытания в течение 3 с на воздухе при температуре 1000 (а) и 1200 °С (б)

Следует отметить, что максимальные значения относительной концентрации алюминия в подокалинной области (рис. 5.30) приблизительно в 2 раза меньше, чем в коррозионной пленке.

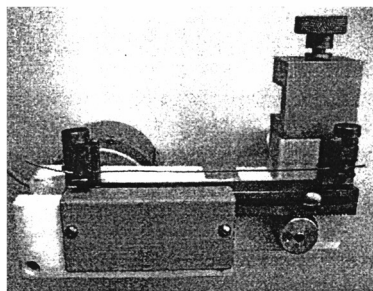
Таким образом, разработанная методика атомно-эмиссионного спектрального анализа с охлаждаемым полым катодом позволяет получать данные о послойном распределении компонентов Ti–Al-сплава в зоне его коррозионного повреждения и на основе этих данных устанавливать взаимосвязь характера послойного распределения элементов с режимом высокотемпературных испытаний исследуемых образцов.

5.22. Контроль толщины тонких покрытий на протяженных образцах методом атомно-эмиссионного спектрального анализа

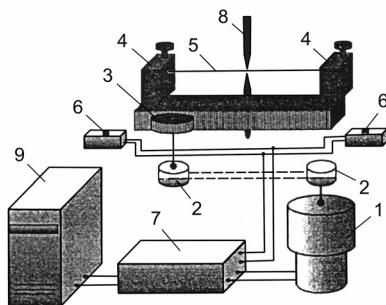
Исследована возможность определения толщины и разнотолщинности латунного покрытия на металлокорде. С этой целью для получения спектров достаточной интенсивности производится протяжка образцов через плазму электрического разряда в источниках света для спектрального анализа. При этом в плазму разряда поступает вещество с все новых участков покрытия. Таким образом можно контролировать среднюю толщину тонких покрытий. При регистрации интенсивности спектральных линий в процессе протяжки определяется равномерность толщины покрытия на контролируемой длине изделия.

Известны устройства для перемещения образцов с покрытиями через плазму разряда [25]. Они недостаточно экспрессные, не позволяют контролировать покрытия ограниченной длины. В связи с этим нами предложено устройство, исключающее указанные недостатки (рис. 5.31).

В его состав входит основание, на котором смонтирован механизм перемещения, состоящий из электродвигателя с редуктором 1, цепной 2 и ременной 3 передач, зажимов 4, используемых для крепления исследуемого образца 5, концевых микровыключателей 6, блока управления 7. Устройство устанавливается в штативе источника возбуждения спектров и крепится к держа-



a



б

Рис. 5.31. Общий вид устройства для перемещения образцов (*a*) и его принципиальная схема: *б* – 1 – редуктор; 2 – цепная передача; 3 – реечная передача; 4 – зажимы; 5 – исследуемый образец; 6 – концевые микровыключатели; 7 – блок управления; 8 – электроды; 9 – компьютер

телю нижнего электрода таким образом, чтобы контролируемый объект находился между двумя электродами 8. Положение концевых микровыключателей может регулироваться в зависимости от длины исследуемого образца. Блок управления, подключенный к компьютеру 9, используется для регулировки скорости перемещения, а также для синхронизации включения и выключения источника возбуждения спектров с движением образца и его остановкой.

Для протяжки образцов тонкой проволоки, длина которых не позволяет их разместить в устройстве, возможно использование дополнительного приспособления для перемотки этой проволоки. В этом случае через плазму разряда можно протягивать образцы достаточной длины.

Для проведения исследований использовался спектральный программно-аппаратный комплекс, в состав которого входят дифракционный спектрограф ДФС-458, источник возбуждения спектров ИВС-29 со штативом, блок фотоприемных устройств и персональный компьютер [19]. Управление комплексом и обработка получаемой спектральной информации осуществлялись с использованием специального программного обеспечения. При этом гарантируется удобное графическое представление

получаемых данных и хранение результатов исследований, а также автоматическое построение градуировочных характеристик и хранение используемых для этого исходных данных.

Спектральный комплекс с установленным устройством для перемещения образцов успешно используется при исследовании латунных покрытий на металлокорде. Как известно, качество и ресурс автомобильных шин на металлокордовой основе существенно зависят от величины адгезии резины к металлокорду. Исследования показали, что величина этой адгезии обусловлена толщиной покрытия. Для получения достаточной адгезии латунное покрытие должно иметь толщину в пределах 0,30–0,45 мкм.

Исследуемые образцы представляли собой отрезки стальной кордовой проволоки трех марок (4Л022, 28Л18, 9Л15/27) с длиной исследуемого участка 150 мм. В качестве электродов служили графитовые стержни диаметром 6 мм, заточенные на усеченный конус с площадкой диаметром 1,5 мм. Аналитические условия анализа: дуга переменного тока 0,8 А, аналитический промежуток 5 мм, скорость протяжки в пределах 4–6 мм/с. Использовались спектральные аналитические линии Cu I 324,8 и Cu I 327,4, Zn I 334,5, Zn I 328,2 нм.

Для градуировки применялись образцы с качественными покрытиями известной толщины и элементного состава. С этой целью выбирались отрезки кордовой проволоки повышенного качества с известным элементным составом. Толщина покрытия определялась с помощью измерительного микроскопа на косом срезе кордовой проволоки под углом 20° к продольной оси. При этом одновременно определялась средняя толщина покрытия мерного участка кордовой проволоки.

При компьютерной обработке данных градуировочные характеристики строились в виде полиномов оптимальной степени m [9]:

$$y = a_0 + a_1x + \dots + a_mx^m, \quad (5.2)$$

где y – толщина покрытия; x – интенсивность спектральной линии; a_j – коэффициенты. Построение градуировочных характеристик осуществляется для всех степеней от 1 до $n-1$, где n – ко-

личество используемых образцов. Для каждой из построенных характеристик степени m вычисляется объединенная дисперсия

$$S^2 = \frac{S_r^2(n-m-1) + (k-1)n}{kn-m-1}, \quad (5.3)$$

где S_r – дисперсия адекватности построенной градуировочной характеристики; S_e – средняя дисперсия измерения содержания элемента во всех образцах, используемых для построения градуировочной характеристики.

На основании минимума объединенной дисперсии определяется оптимальная степень полинома. Использование таких градуировочных характеристик позволяет снизить погрешность результатов измерений.

В качестве примера на рис. 5.32 представлены градуировочные характеристики для латунного покрытия на металлокорде в координатах интенсивность I спектральной линии меди или цинка–толщина покрытия d .

Для контроля равномерности покрытия использовалась временная покадровая развертка спектра, получаемая в процессе перемещения образца через плазму разряда. В качестве примера

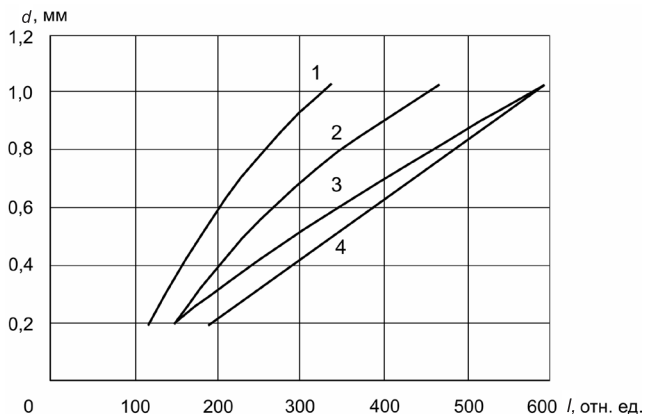


Рис. 5.32. Градуировочные характеристики для контроля толщины покрытий из кремнистой латуни ЛК80-3 на стальной проволоке: 1 – Zn I 334,5 нм; 2 – Zn I 328,2; 3 – Cu I 324,8; 4 – Cu I 327,4 нм

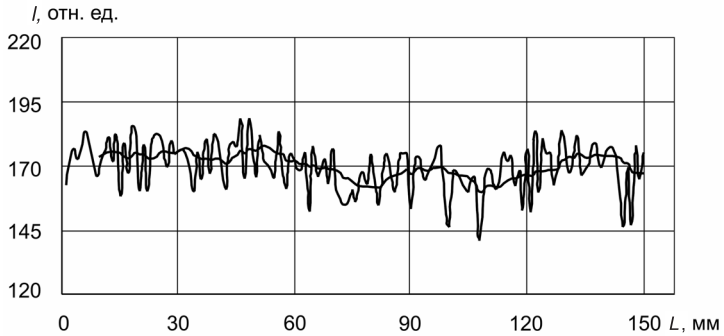


Рис. 5.33. Изменение интенсивности спектральной линии меди Cu I 327,4 нм в процессе перемещения образца кордовой проволоки через плазму разряда

на рис. 5.33 представлено изменение интенсивности линии меди для латунного покрытия, полученное на мерном участке металлокорда длиной 150 мм.

Таким образом, на основании анализа изменения интенсивности спектральных линий элементов, составляющих основу покрытия, оценивается равномерность толщины покрытия на заданном участке образца. Величина интегральной интенсивности этих спектральных линий позволяет судить о толщине покрытия. Предложенный способ обеспечивает оперативный контроль качества тонких покрытий на различных протяженных объектах (кордовая проволока и др.).

АНАЛИЗ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Применение лазеров в качестве источников света для эмиссионного спектрального анализа показало, что они имеют ряд преимуществ перед другими источниками света. Они позволяют производить анализ с высокой локальностью, которую невозможно получить с помощью электрических разрядов, исследовать любые виды покрытий на диэлектрических, полупроводниковых и проводящих подложках, получать «стерильную» плазму, в которой присутствуют только элементы, входящие в состав анализируемой пробы, контролировать покрытия в труднодоступных областях деталей, внутри полостей, отверстий, в том числе в вакууме. В ряде случаев очевидна перспективность использования волоконной оптики.

Спектры лазерной плазмы отличаются от спектров плазмы дуговых и искровых разрядов, получаемых с помощью электрических источников света для спектрального анализа, значительным уширением и реабсорбцией спектральных линий, а также наличием сплошного интенсивного фона. В спектрах лазерной плазмы присутствуют линии с широким диапазоном возбуждения. Это позволяет считать, что по условиям возбуждения лазерная плазма обеспечивает решение большинства задач эмиссионного спектрального анализа, в том числе и контроль толщины и состава покрытий.

6.1. О возможности применения лазера для контроля покрытий

Предлагаемые методы контроля покрытий основаны на регистрации времени прогорания анализируемого покрытия под действием лазерного излучения. Момент прогорания может быть

определен на основе эффектов резкого изменения геометрии факела, спектра, звука, а в случае прозрачных подложек – по появлению светового сигнала через подложку. Если над зоной лазерного воздействия поместить два электрода и подать на них напряжение от маломощного источника тока или электрического источника света для эмиссионного спектрального анализа, то при достижении эрозионной плазмы электродов в цепи возникает соответственно слабый импульс тока, регистрируемый на осциллографе, или мощный разряд. Во втором варианте наряду с возможностью определения момента прогорания, можно регистрировать спектры, получая тем самым дополнительную информацию о химическом составе покрытия и подложки. До прогорания покрытия из-за незначительных размеров факелы схемы не срабатывают. Электроды устанавливаются на высоте, при которой головная часть факела, возросшего при прогорании покрытия, достигает межэлектродного промежутка [65].

Таким образом, определяя момент прогорания, можно строить градуировочные графики в координатах время прогорания или число маломощных импульсов–толщина.

Для осуществления предлагаемых методов использовалась установка, блок-схема которой приведена на рис. 6.1.

Установка создана на базе лазера для эмиссионного анализа «Коралл-1». Регистрация звукового сигнала, света, проходящего через подложку, и импульса тока при достижении факелом меж-

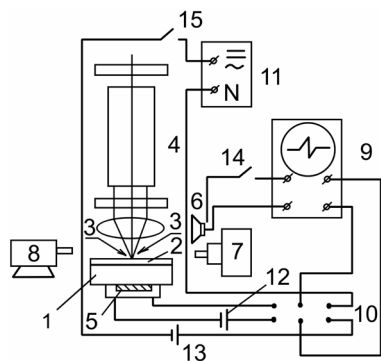


Рис. 6.1. Блок-схема экспериментальной установки: 1, 2 – исследуемый образец с покрытием; 3 – электроды; 4 – лазер «Коралл-1»; 5 – светочувствительный элемент (ФСК, ФД и т. д.); 6 – микрофон МД-200; 7 – сверхскоростной фоторегистратор СФР-1; 8 – спектрограф ИСП-28; 9 – осциллограф С1-15; 10, 14, 15 – переключатели; 11 – генератор с электронным управлением ГЭУ-1; 12, 13 – маломощные источники питания УИП-1

электродного промежутка осуществлялась на осциллографе С1–15. В качестве источника света для спектрального анализа использовался генератор с электронным управлением ГЭУ-1. В схеме генератора были сделаны изменения, позволяющие получать одиночные импульсы повышенной мощности между электродами над областью разрушения покрытия. Проводимость межэлектродного промежутка обеспечивалась лазерной плазмой. Съемка факелов производилась на пленку РФ-3 с помощью фотоаппарата «Зенит-Е», сверхскоростного фоторегистратора СФР-1М, съемка спектров – на спектрографе ИСП-28. Универсальность схемы обусловлена исследовательскими целями. Для конкретных задач в практике лаборатории достаточно обработать один-два варианта.

На рис. 6.2 приведены графики зависимостей величины факела I , звукового 2 и светового 3 сигналов от числа импульсов. Графики показывают, что после разрушения покрытия, т. е. после 15 импульсов, указанные величины резко возрастают. Вполне очевидно, что чем больше импульсов необходимо для прогорания покрытия, тем точнее определение прогорания. Наблюдается зависимость между толщиной покрытия и диаметром лунки при его прогорании. В этом случае могут использоваться как одиночные, так и серии импульсов.

На рис. 6.3 приведены графики (кривые $I-6$) (а) и (кривые $I-3$) (б) для определения толщины различных видов покрытий в координатах число импульсов, необходимых для прогорания n ,

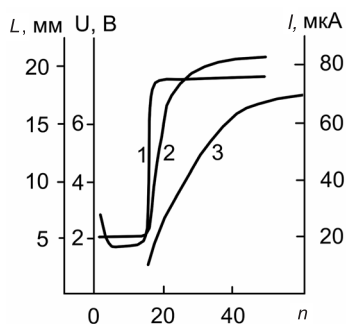


Рис. 6.2. Зависимости высоты факела (1), величины звукового (2) и светового (3) сигналов от числа импульсов. Кривые 1–3 соответствуют ординатам, и зависимости получены при прогорании фольгированного стеклотекстолита (энергия импульса 0,1 Дж, продолжительность 2 мс)

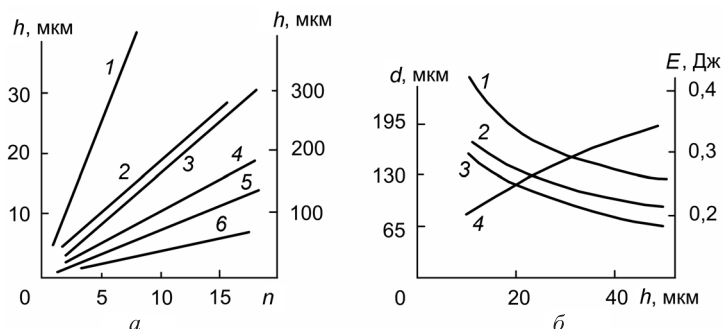


Рис. 6.3. Градуировочные графики для определения толщины покрытий окиси меди на меди (1), никеля на стали 45 (2), хрома на феррите М400НН (3), никеля на феррите М400НН (4), окиси алюминия на чугуне СЧ18-36 (5) и меди на стеклотекстолите (6): a – толщина покрытий до 400 (1) и до 40 мкм (2–6); b – толщина медных покрытий на стеклотекстолите (1–3) для различных энергий лазерного излучения; 4 – зависимость минимальной энергии, необходимой для прогорания от его толщины. Энергия в импульсе: 1 – 0,4 Дж; 2 – 0,3; 3 – 0,2 Дж

и диаметр лунки d – толщина покрытия h . Кривая 4 (рис. 6.3, б) показывает минимальную энергию E , необходимую для разрушения покрытия. Энергия в импульсе для кривых 1–6 составляла 0,15 Дж; для кривых 1–3 – 0,4, 0,3 и 0,2 Дж соответственно. Длительность импульсов 2 мс.

Эталонные покрытия получали: закись меди на меди – прокаливанием меди на воздухе при температуре 900 °С; никелевые и хромовые на стали, феррите и керамике – электролитически;

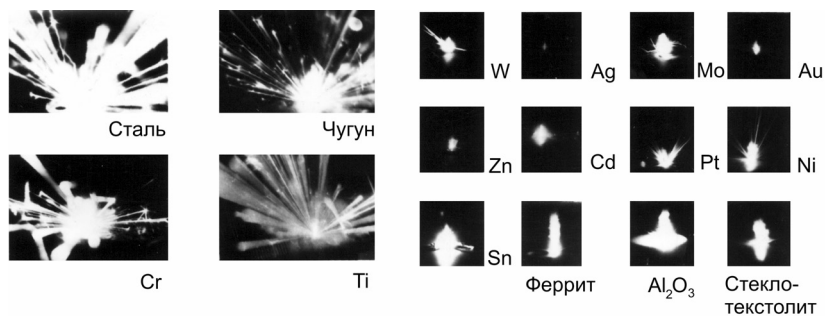


Рис. 6.4. Суммарное свечение плазмы при воздействии лазерного излучения на различных материалах

окиси алюминия на чугуне – плазменным напылением. Образцы из феррита и керамики до нанесения металла активировались плазмохимическими, термохимическими и электрохимическими методами.

Качественную оценку материала покрытия можно давать по характеру свечения лазерного факела (рис. 6.4).

6.2. Определение толщины покрытий по спектрам вспышки при взаимодействии лазерного излучения с веществом

Объектом исследования служили гальванические покрытия хрома на латуни при толщине покрытия 5–15–40 мкм и трехслойные покрытия медь–никель–хром на стали, толщина которых изменялась в пределах 3–20 мкм (медь), 3–25 мкм (никель) и 1–6 мкм (хром). Кроме того, проводились эксперименты с алюминиевым покрытием толщиной 0,1–4,5 мкм, нанесенным на стекло распылением в вакууме.

Съемка спектров производилась на спектрографе ИСП-28. На пленке «Панхром-10» регистрировались спектры единичных вспышек ОКГ на неодимовом стекле при средней энергии 10 Дж [66].

Во всех случаях наблюдается связь интенсивности спектральных линий покрытия с количеством испаренного вещества во вспышке лазера. Таким образом, лазер можно использовать для создания источника света, обеспечивающего получение аналитических зависимостей для определения толщины покрытий, в том числе и многослойных.

Отличительной особенностью спектров источника света на основе лазера является наличие значительного количества самообращенных линий. Эксперименты показали, что ширина самообращенного участка линии пропорциональна толщине покрытия.

Таким образом, можно получать графические зависимости ширины самообращенного участка линий U от толщины покрытия d , и применять их для спектроаналитических целей. На рис. 6.5 приведен градуировочный график для определения толщины хромовых покрытий на латуни. Ошибка в определении

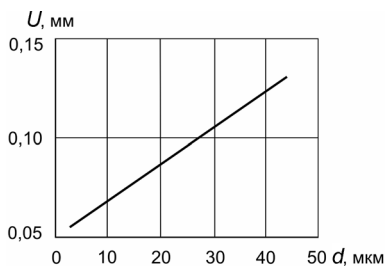


Рис. 6.5. Градуировочный график для определения толщины хромо-вых покрытий на латуни

толщины покрытия хрома на латуни не превышает погрешностей, имеющих место при использовании электрических источников света [50].

При фокусировке излучения выше поверхности образца в спектре подложки также сохраняется чувствительность к изменению толщины покрытия. Фокусировка внутрь образца со-

провождается уменьшением интенсивности спектра, так как эрозия проявляется главным образом в плавлении вещества, а удельный вес сублимации и испарения значительно снижается.

Временная развертка спектра свечения вспышки при воздействии луча ОКГ на покрытие хрома (40 мкм) с латунной подложкой (разрешение 5 мкс) показала, что линии меди и цинка составляют 430 мкс, хрома – 18 мкс и что концентрация хрома вдоль факела может изменяться. Поэтому необходимо направлять излучение в спектральный прибор всегда из одной и той же зоны.

Спектр трехслойных покрытий на стали как в излучении, так и в обращении чувствителен к толщине каждого слоя. Однако в спектре подложки не наблюдается изменений, связанных с изменением толщины покрытий.

Аналогичная картина имеет место и для алюминиевого покрытия на стекле, где по спектральным линиям алюминия в излучении наблюдается значительная чувствительность к изменению толщины покрытия.

Отсутствие влияния толщины покрытий на спектр подложки обусловлено значительной эрозией при взаимодействии излучения с веществом. Управление дозированной энергией, реализуемой на мишени, может обеспечить использование спектра подложки в излучении для определения толщины покрытий.

Одним из преимуществ лазера является также возможность его применения для возбуждения спектров объектов, расположенных в недоступных условиях, например в вакууме.

6.3. Определение толщины гальванических покрытий по разрушению их лазерным излучением

Предложены лазерные методы определения толщины гальванических покрытий, не требующие применения спектральной аппаратуры. Проводилось измерение толщины медных, цинковых, никелевых и хромовых покрытий, полученных гальваническим способом на стальных подложках. Толщина медных и цинковых покрытий составляла 6 мкм, никелевых – 10, хромовых – 6–20 мкм. Излучение лазерного микроанализатора LMA-1 фокусировалось на поверхности образца. Плотность потока излучения ($\lambda = 1,06$ мкм) варьировала от $3 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^6$ Вт/см², длительность импульса 750 мс, размер светового пятна 22 мкм, энергия генерации, измеренная калориметром ИЖК-1, составляла 0,005–0,050 Дж.

В работе рассмотрены методики, основанные на перефокусировке лазерного излучения по диаметру лунки, пороговой энергии разрушения покрытия.

Таким образом, предложенные методики позволяют при помощи излучения ОКГ измерять и контролировать толщину металлических покрытий с минимальным поражением поверхности детали [67].

6.4. Лазерно-электроразрядный способ определения толщины металлических покрытий

Рассмотрены некоторые особенности лазерно-электроразрядного источника света для спектрального анализа и возможность его применения для контроля металлических покрытий [68].

Применялась установка, блок-схема которой приведена на рис. 6.6. Источником излучения служила технологическая установка на базе импульсного лазера К-3М. В промежутке между фокусирующим объективом 1 и мишенью 2 под углом 70° к оптической оси резонатора 3 размещался угольный электрод 4, заточенный на конус углом заточки 30°. Напряжение от конденсатора 6 подводилось к аналитическому промежутку через разрядный промежуток тригatronа I-III. Зарядка конденсаторов 5 и 6 осуществлялась от источника питания 7 (1 кВ) через делители

напряжения 8 и 9 и резистор 10 соответственно. В результате эрозии покрытия под действием сфокусированного излучения лазера аналитический промежуток становится проводящим. Конденсатор 5, разряжаясь на первичную обмотку импульсного трансформатора 11, создает на вторичной катушке высоковольтный импульс, открывающий промежуток I–III.

Таким образом, разряд емкости 6 накладывается на продукты световой эрозии в зоне аналитического промежутка. Излучение плазмы фокусировалось на щель фотоэлектрического стилометра ФЭС-112. В качестве приемника лучистой энергии используется фотоумножитель ФЭУ-18А. Изменение интенсивности аналитической линии во времени и импульс тока в контуре 6 и 16 через трансформатор связи 13 одновременно регистрировались на осциллографе 14 с предварительным дифференциальным усилителем С1–15/2. Исследование спектров в ультрафиолетовой области проводилось на спектрографе ИСП-30. Для юстировки системы и вывода аналитических линий использовались газовый лазер ЛГ-56 и генератор с электронным управлением ГЭУ-1. Аналитический промежуток составлял 2,5 мм. Развертка излучения плазменного факела фотографировалась на скоростном фоторегистраторе СФР-115. Объектами исследования служили цинковые, никелевые, золотые и серебряные по-

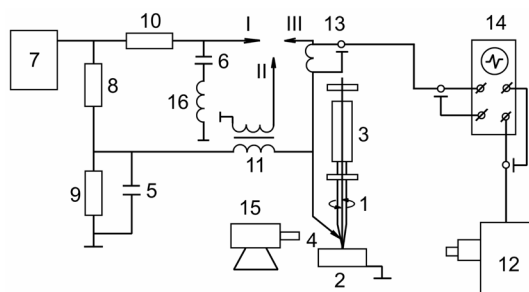


Рис. 6.6. Блок-схема установки: 1 – фокусирующий объектив; 2 – мишень; 3 – резонатор; 4 – угольный электрод; 5, 6 – конденсаторы; 7 – генератор ГЭУ-1; 8, 9 – делители напряжения; 10 – резистор; 11 – импульсный трансформатор; 12 – фотоэлектрический стилометр; 13 – трансформатор связи; 14 – осциллограф; 15 – спектрограф; 16 – катушка индуктивности; I–III – электроды

крытия. Использовались спектральные линии Zn I 1472,2 нм, Ni I 1471,4, Au I 280,2 и Ag I 328,1 нм. Для указанных линий наблюдаются общие закономерности их изменения в зависимости от характера разряда. Рассмотрены характерные особенности для указанных элементов на примере исследования цинковых покрытий.

Спектроаналитические характеристики плазмы существенно зависят от характера электрического разряда, энергии светового импульса, величины аналитического промежутка и других условий. Анализ скоростных фоторегистрограмм показывает, что электрический разряд протекает в две стадии. Первоначально разряжается конденсатор 5, а затем 6.

Время между разрядами зависит от энергии лазерного излучения. С уменьшением энергии оно увеличивается. Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены газодинамическими процессами, протекающими в аналитическом промежутке [5].

Оциллографические исследования показали, что сигнал с фотумножителя появляется спустя некоторое время после начала действия разряда, которое зависит от интенсивности разрядного контура. Время существования спектральной линии возрастает с увеличением индуктивности и емкости. Аналогичные зависимости наблюдаются для времени наступления максимальной интенсивности.

На интенсивность спектральных линий существенное влияние оказывает величина энергии лазерного излучения. Максимальная и интегральная интенсивности линий с увеличением энергии излучения возрастают до некоторого значения и затем убывают. Это может быть связано с уменьшением доли парообразования и большими скоростями эрозии исследуемого вещества.

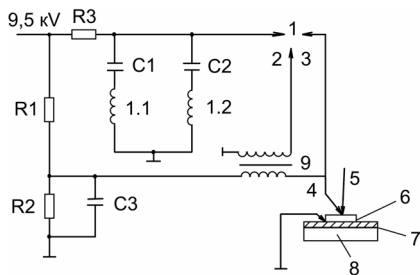


Рис. 6.7. Триггерная схема: 1–3 – триггер; 4 – подставной электрод; 5 – лазерный луч; 6 – защитная фольга; 7 – металлическое покрытие; 8 – подложка; 9 – импульсный трансформатор

На основании проведенных исследований была предложена несколько видоизмененная схема (рис. 6.7) и определены аналитические условия для определения толщин покрытий.

Рассмотрим методики контроля однослойных никелевых, цинковых и двухслойных серебряно-никелевых покрытий толщиной до 10 мкм на проводящих и диэлектрических подложках.

Покрытия наносились на медные пластинки $12 \times 8 \times 3$ мм. В качестве аналитических линий были Ni I 471,4 нм, Zn I 334,5, Ag I 328,1 и Ni I 305,4 нм. Аналитический промежуток составлял 2,5 мм, ширина входной щели – 18 мкм. Подставной электрод был заточен на конус с углом заточки 25° . Спектры фотографировались на пленку РФ-3. Параметры разрядного контура: $L_1 = 485$, $L_2 = 14$ мкГн и $C_1 = 0,85$, $C_2 = 0,30$ мкФ. Энергия лазерного излучения – 0,4 Дж при длительности 3 мс в режиме свободной генерации. Анализ свечения плазмы по высоте показал, что наиболее благоприятный участок располагается на расстоянии 0,2–1,0 мм от поверхности образца. На рис. 6.8 представлены градуировочные графики (а) и зоны поражений (б, в).

Диаметр площади поражения лазерным лучом составлял 40 мкм. При наложении высоковольтного электрического им-

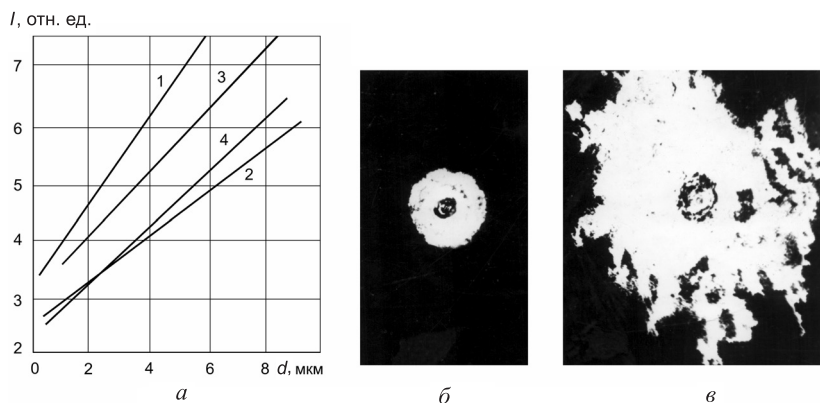


Рис. 6.8. Градуировочные графики для определения однослойных (1, 2) и двухслойных (3, 4) никелевых (1, 4), цинковых (2) и серебряных (3) покрытий (а) и фотографии зон поражения лазерным лучом (б), лазерным лучом и электрическим разрядом (в). Увеличение $\times 100$ (б) и $\times 40$ (в)

пульса значительно увеличивается площадь поражения и происходит перегрев покрытия, о чем свидетельствует цвет побежалости в зоне действия разряда. С целью увеличения локальности поражения образца использовалась металлическая фольга толщиной 0,1 мм, не содержащая элемента покрытия, которая изолировалась от контролируемой поверхности диэлектрической прозрачной пленкой толщиной 0,02 мм. При воздействии лазерного излучения электрический разряд касается фольги, не вызывая дополнительного разрушения самого покрытия. Минимальная толщина покрытий никеля и цинка составляла 0,1 мкм, золота и серебра – 1,05 мкм. Это соответствует минимальному количеству вещества, определяемому данным методом: $2,4 \cdot 10^{-8}$, $1,92 \cdot 10^{-8}$, $5,2 \cdot 10^{-8}$, $2,84 \cdot 10^{-8}$.

Применение защитной фольги не только позволяет достичь высокой локализации поражения образца, но и контролировать толщину и состав покрытий на непроводящих подложках.

Для создания поверхностной проводимости диэлектриков применялись полупроводниковые пленки. Формирование пленок проводилось на образцах из кварца, керамики Al_2O_3 и феррита М400НН. Использовался пленкообразующий раствор, содержащий $SnCl_4$, H_2O , $SbCl_5$, CH_4O , который наносился на горячую поверхность диэлектрика. Варьируя время нанесения, получали пленки толщиной 1–12 мкм, которые обрабатывались в СВЧ плазме водорода или кислорода с целью придания им заданной электропроводимости. На прозрачную полупроводниковую пленку SnO_{2-x} электролитически осаждался никель. Толщина никелевых покрытий составляла 1–30 мкм при высокой адгезии пленки к подложке.

Контроль покрытий осуществлялся на установке, схема которой представлена на рис. 6.9. Регистрация спектра осуществлялась на спектрографе ИСП-30. Энергия лазерного излучения регистрировалась прибором ИКТ-1М.

Подставными электродами служили угольные и металлические электроды. Локализация электрического разряда осуществлялась с помощью окисной пленки на электроде. Для сохранения исследуемых покрытий от разрушения электрическим

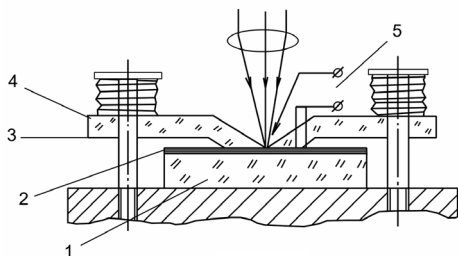


Рис. 6.9. Схема устройства: 1 – диэлектрическая подложка; 2 – анализируемое покрытие; 3 – защитная фольга; 4 – прижим; 5 – электроды для подачи электрических импульсов

разрядом использовалась металлическая фольга, которая вблизи зоны поражения образца прижималась прижимом из диэлектрического материала. В фольге предварительно проделывалось отверстие диаметром 0,1 мм, через которое направлялось излучение ОКГ на исследуемую поверхность. Между фольгой и образцом наносил-

ся тонкий слой трансформаторного масла. Таким образом, электрический разряд, касаясь фольги, не вызывал разрушения исследуемого покрытия.

6.5. Разрушение металлических фольг излучением ОКГ

Рассмотрено влияние плотности мощности лазерного излучения в диапазоне $5 \cdot 10^5$ – $5 \cdot 10^6$ Вт/см² с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм, импульса и угла падения излучения на процесс разрушения фольг из Pb, Al и Ta толщиной 0,05–0,25 мм.

В исследованиях применялся квантовый генератор ГОС-300М в режиме свободной генерации 300 Дж. Интегральная плотность энергии, воздействующая на мишень, изменялась путем дефокусировки пучка излучения. Диаметр светового пятна на поверхности мишени составлял 2, 4, 6 и 8 мм. В качестве мишени использовались фольги толщиной 0,05; 0,10; 0,20 и 0,25 мм из свинца, алюминия и тантала, которые существенно отличаются по оптическим, теплофизическим и механическим свойствам. Временные развертки факела проводились на сверхскоростном фоторегистраторе СФР с частотой кадров порядка $60\,000\text{ с}^{-1}$. Измерение энергии и регистрации формы падающего излучения осуществлялось калориметрически и с ис-

пользованием фоторегистрирующих устройств. Масса вещества лазерной эрозии определялась взвешиванием мишени до и после воздействия излучения.

Эксперименты показали, что форма импульса проходящего излучения подобна форме падающего. Начало импульса проходящего излучения смещено относительно начала генерации лазера, и факел с облучаемой стороны мишени перпендикулярен поверхности независимо от угла падения излучения. Распространение факела с обратной стороны мишени происходит во всех случаях преимущественно вдоль падающего излучения независимо от угла падения. Характер разрушения фольг (Pb, Al, Ta) показал, что характеристики разрушения зависят от теплоемкости, теплопроводности, теплоты испарения и теплоты плавления. Время разрушения мишени увеличивается, а выброс массы материала мишени уменьшается с повышением указанных теплофизических свойств материалов в ряду Pb–Ta–Al [69].

Приведенные исследования, несомненно, полезны для определения толщины и элементного состава фольговых материалов методами эмиссионного спектрального анализа.

6.6. Некоторые особенности сквозного лазерного пробоя тонких пластинок

Закономерности сквозного разрушения тонких пластинок под действием лазерного излучения недостаточно исследованы [70–72]. Данная работа посвящена изучению пространственного распределения продуктов эрозии, механизма образования сквозного отверстия и оценке возможности практического использования полученных результатов [73].

В исследованиях применялись лазерная установка ГОР-100М, измеритель энергии излучения ИКТ-1М, сверхскоростной фоторегистратор, генератор с электронным управлением ИВС-28, спектрограф СТЭ-1 и другое оборудование.

Для оценки пространственного распределения материала эрозии производился отбор пробы с применением угольных

цилиндров внутренним диаметром 2,5 мм, которые устанавливались соосно с пробиваемым отверстием диаметром 0,5–0,7 мм. Цилиндры с осевшими на внутренних стенках продуктами эрозии разрезались на кольца высотой 2 мм, размельчались и анализировались спектрографически. По изменению интенсивности спектральных линий определялись состав и количество осевшего на данном кольце материала.

Основное внимание в работе уделялось изучению нижнего факела, получаемого при пробое пластинки, как менее изученного. На рис. 6.10 представлены схема установки нижнего цилиндра и зависимости изменения интенсивности спектральных линий Zn I 334,5 нм и Cu I 327,4 нм от номера кольца для нижнего факела при пробое латунной пластинки толщиной 1 мм. Из графиков видно, что изменение концентрации меди и цинка происходит на первых кольцах более быстро, чем на последующих. На кольцах 5–7 наблюдается повышенная их концентрация по сравнению с соседними.

Экспериментальные данные показывают, что масса продуктов эрозии, осажденная на кольцо n , пропорциональна телесному углу, под которым видна стенка этого кольца из точки A

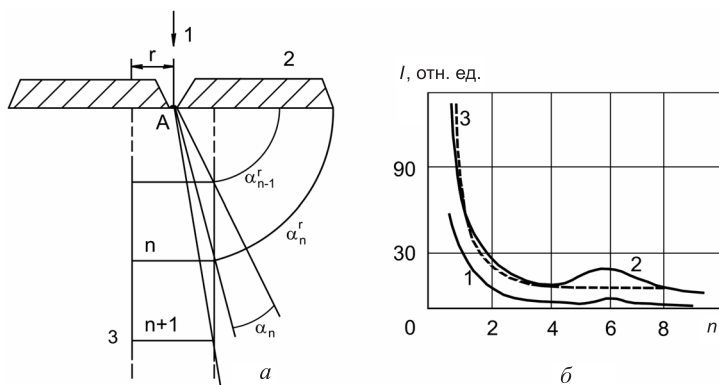


Рис. 6.10. Схема лазерного пробоотбора с нижнего факела (a) и график зависимости (b) интенсивности линий Zn I 334,5 нм (1), Cu I 327,4 нм (2) от номера кольца угольного цилиндра: a – 1 – направляющие лазерного излучения; 2 – исследуемая пластинка; 3 – угольный цилиндр с условным обозначением колец

(рис. 6.10, а). Для упрощения дальнейших рассуждений целесообразно перейти к плоской картине распределения продуктов лазерной эрозии. Правомерность перехода объясняется равновероятностью осаждения продуктов эрозии в точках цилиндра, находящихся на одинаковом удалении от поверхности образца. Рассмотрим плоскую картину поступления продуктов эрозии в угол α_n (рис. 6.10, а). Угол, под которым видна стенка кольца из точки А, $\alpha'_n = \arctg \frac{nh}{r}$, где n и h – номер и высота кольца, r – его внутренний радиус. Тогда $\alpha_n = \alpha'_n - \alpha'_{n-1}$.

Масса продуктов эрозии на кольце n запишется в виде

$$M_n = c \left(\arctg \frac{nh}{r} - \arctg \frac{(n-1)h}{r} \right). \quad (6.1)$$

Графически эта зависимость при $c \approx 93$ отн. ед. изображена на рис. 6.10, б (кривая 3). Из рисунка видно, что расчетная и экспериментальная кривые почти совпадают. Это позволяет сделать вывод, что продукты эрозии в нижнем факеле равномерно распределяются во всех направлениях, в угол 2π . Фотографии интегрального свечения плазмы в нижнем факеле подтверждают сказанное (рис. 6.11, а).

Исследовались следограммы продуктов эрозии. Вращающийся со скоростью 5500 об/мин диск из оргстекла диаметром 150 мм располагался с тыльной стороны пластины на расстоянии 5 мм от нее. После сквозного пробоя на диске осаждались парообразная и жидкая фазы. В отличие от следограмм, полученных для эрозионного факела, распространяющегося навстречу лазерному излучению, первоначально выбрасывается жидкая фаза, затем – парообразная.

Количество парообразной фазы в нижнем эрозионном факеле увеличивается с уменьшением толщины пластинки. При толщине пластинки 0,1 мм облако плазмы в нижнем факеле больше по размерам и плотнее, чем в верхнем эрозионном факеле (рис. 6.11, б).

На основании проведенных исследований можно предположить следующий механизм образования сквозного отверстия

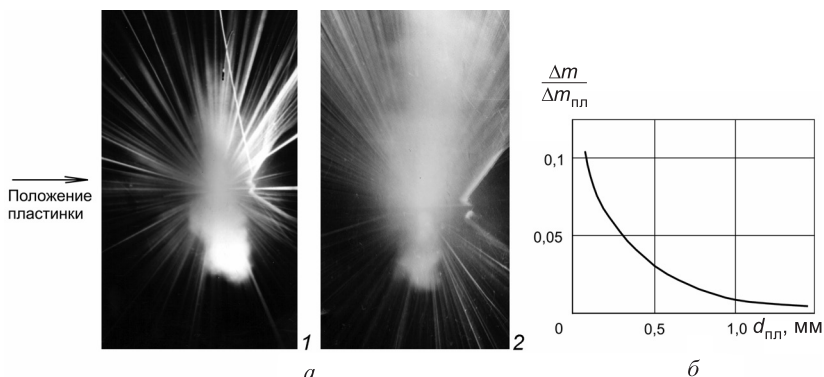


Рис. 6.11. Интегральное свечение эрозионных факелов (а) при пробое лазерным излучением латунных пластинок толщиной 0,1 (1) и 1 мм (2) и график зависимости относительной массы продуктов эрозии, осажденных на нижний угольный цилиндр, от толщины пробиваемой пластины (б) ($\Delta m_{\text{пл}}$ – общая масса продуктов эрозии; Δm – масса продуктов эрозии, нанесенная на подложку, установленную с тыльной стороны пластинки; $d_{\text{пл}}$ – толщина пробиваемой пластинки)

под действием лазерного излучения длительностью 1 мс в режиме свободной генерации. В начале импульса в эрозионный факел с лицевой стороны пластины наиболее интенсивно поступают пары и мелкодисперсная фаза, затем начинают поступать крупные частицы. В процессе испарения и выброса жидкой фазы толщина пластины в месте воздействия лазерного излучения уменьшается. В некоторый момент происходит сквозной пробой, и часть продуктов эрозии распространяется с тыльной стороны пластинки. Возникает нижний эрозионный факел. Очевидно, сквозной пробой происходит тогда, когда дно лунки представляет собой тонкий слой проплавленного металла. Под действием давления внутри лунки ее дно выгибается наружу. Можно предположить, что именно в этот момент происходит разрыв пленки и жидкая фаза разлетается в виде отдельных частиц во всех направлениях вниз от пластинки.

Через образовавшееся отверстие в нижний эрозионный факел поступает некоторая часть парообразной фазы. Путем сбора продуктов эрозии с тыльной стороны пластины в стеклянные

трубки внутренним диаметром 2,5 мм было установлено, что по мере увеличения расстояния от поверхности образца масса продуктов эрозии вначале убывает, затем возрастает, достигая максимума на расстоянии 10–14 мм, а потом снова убывает. На стенках отверстий и в зонах, прилегающих к ним, в пластинках из закиси меди в виде очагов наблюдается восстановление меди, а для ситалловых и керамических – фазовое превращение поликристаллической структуры в аморфную.

Исследовалась также возможность использования продуктов эрозии с тыльной стороны пластинки для спектрального анализа пластинчатых и фольговых материалов. Нами проводилось сравнение количества отобранного вещества с лицевой и тыльной сторон. Для этого с двух сторон пластинки толщиной 1 мм соосно устанавливались два угольных цилиндра высотой 14 мм. Использование линзы с фокусным расстоянием 75 мм и активного элемента диаметром 16 мм полностью исключало возможность экранировки светового потока стенками верхнего цилиндра. Фокусировка на верхнюю поверхность пластины острая. Энергия излучения лазера составляла 70 Дж. (На практике для отбора пробы на нижний электрод достаточно энергии, необходимой для образования сквозного отверстия.) После осаждения продуктов эрозии на внутренние стенки цилиндров производился спектральный анализ по методике, описанной ранее. Обнаружено, что для толщины пластинки 1 мм интенсивность спектральной линии Cu I 327,4 нм, соответствующая первому кольцу верхнего цилиндра, выше, чем для соответствующего кольца нижнего цилиндра, в 1,6 раза, для остальных колец – в 3,6 раза. Однако с уменьшением толщины пластинки доля продуктов эрозии вещества в нижнем факеле возрастает (рис. 6.11, б). Так, при толщине образца 0,1 мм на угольный электрод с нижней стороны пластинки может быть отобрано до 10% общей массы продуктов эрозии.

Исследовалось несколько вариантов электродов для отбора пробы при пробое пластинок 0,1–1,0 мм с тыльной стороны. Наиболее предпочтительными оказались электроды, заточенные на усеченный конус с плоским торцом или лункой большого

диаметра, который непосредственно прилегал к месту выброса продуктов эрозии с нижней стороны образца. Применение органического клея, которым смазывались торцы электродов, позволило увеличить отбор пробы в 1,5 раза.

Отбор пробы с тыльной стороны можно рекомендовать при спектральном контроле состава и толщины тонких пластин и фольговых материалов.

6.7. Высокоадгезионные металлические покрытия на алюмооксидной керамике

Высокая стабильность физико-механических свойств керамики на основе оксида алюминия в широком диапазоне температур способствует все большему ее применению в электронных устройствах с плотной упаковкой микросхем, в электровакуумном и прецизионном приборостроении. В связи с этим важное значение приобретают проблема металлизации алюмооксидной керамики с высокой адгезией металлических покрытий к подложке, контроль их толщины и элементного состава.

Изучена возможность формирования высокоадгезионных металлических покрытий с повышенной стабильностью структуры на поликристаллической алюмооксидной керамике. Рассмотрим кратко некоторые положения статьи [74].

Предлагается использовать сплавы, в состав которых входит металл с повышенным сродством к кислороду. К таким металлам относятся алюминий, титан, хром и др. Анализ физических свойств активных металлов показал, что применение титана предпочтительно ввиду того, что он образует с алюминием и рядом металлов широкие области твердых растворов и способен при нормальной температуре растворять до 10 ат.% кислорода. Для стабилизации структуры покрытий целесообразно использовать также сплавы титана с палладием, серебром и медью.

Покрyтия из сплавов TiPd, TiAg, TiCu с содержанием титана 48–52 ат.% формируются термовакуумным испарением навесок с танталовых испарителей при давлении 10^{-4} Па. Для исключе-

ния в процессе напыления разделения сплавов на составляющие компоненты испарение навесок выполняется с большой скоростью, близкой к взрывной.

Подготовка поверхности образцов для металлизации помимо полировки состояла из мойки последовательно в растворе поверхностно-активных веществ при температуре 350–370 К, в дистиллированной воде и в этиловом спирте с применением ультразвука и сушки при температуре ~ 425 К.

Адгезия покрытия определялась методом отрыва приклеенного или припаянного стержня. Максимальная прочность соединения получена при толщине паяного шва 0,08–0,1 мм и диаметре припаяваемого стержня 7 мм. Использовался припой ПСрО-10 в виде фольги толщиной 0,1 мм, который помещался между паяемым стержнем и металлизированной поверхностью керамической детали.

Величина адгезии покрытия к подложке определялась при статическом приложении силы на машине ДМ-301. Усилия измерялись приборами ДОР-0,1 ДОР-1,0. Величина адгезии покрытия в зависимости от температуры подложки при формировании покрытий представлена на рис. 6.12, а.

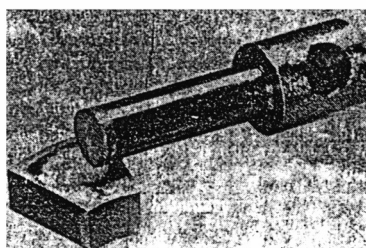
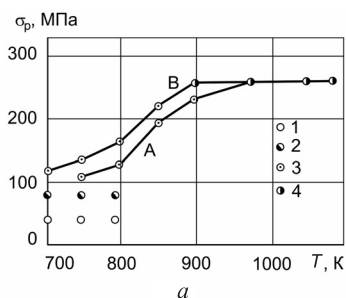


Рис. 6.12. Адгезия покрытий к алюмооксидной керамике в зависимости от температуры подложки в процессе формирования покрытия (а) и характерный вид разрушения паяного соединения металл–металлизированная керамика при максимальной величине адгезии (б): А, В – кривые изменения адгезии при термо- и лазерно-вакуумной обработке керамики соответственно. Разрушения соединения металл–металлизированная керамика: 1 – по клееному шву; 2 – по паяному шву (припой ПСрО-10); 3 – по границе раздела припой–металлическое покрытие; 4 – по керамике

Предельная величина адгезии после лазерной обработки металлизированной поверхности керамики получена при средней температуре подложки в процессе формирования покрытия на 80–100 К меньшей, чем после термовакуумной обработки. Разрушение образцов при предельной величине адгезии покрытия происходило по керамике в виде чечевицеобразного взрыва (рис. 6.12, б). Глубина чечевицеобразной лунки в керамике составила 150–180 мкм, что примерно равно глубине нарушенного слоя.

Адгезия достигает максимального значения при температуре подложки 900–950 К и не изменяется при дальнейшем повышении температуры подложки. При этой температуре достаточно активно происходит диффузия металла покрытия в нарушенный слой. Характерной особенностью покрытий является наличие переходного слоя на границе покрытие–подложка.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) переходного слоя и покрытия проводился на рентгеновском микроанализаторе MS-46 фирмы «Сатеса» и на программно-аппаратном комплексе для эмиссионного спектрального микроанализа. На рис. 6.13 в качестве примера представлены концентрационные кривые распределения элементов в переходном слое и в покрытии из сплава TiPd, из которого следует, что переходный слой имеет толщину 0,10–0,12 мкм при толщине покрытия 0,6 мкм и переменное распределение элементов.

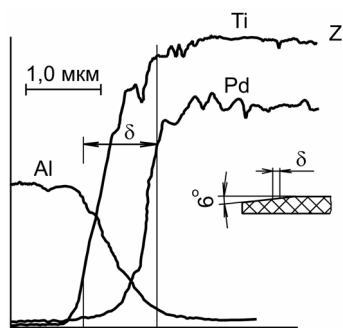


Рис. 6.13. Распределения элементов в переходном слое и в покрытии

Показано, что переходный слой представляет собой твердый раствор титана, палладия и алюминия, а также кислорода переменного состава по толщине. Диффузионное проникновение титана и палладия имеет место в слой керамики, прилегающий непосредственно к переходному слою на глубину 3–5 мкм.

Стабильность структуры металлического покрытия экспериментально проверялась пятикрат-

ным термоциклированием по режиму 300–600–30 К и выдержкой в течение 48 ч в вакууме 10^{-4} Па при температуре 60 К. Наиболее стабильным было покрытие из сплава TiPd, структура, микротвердость и электропроводность которого практически не отличались от первоначальных. Покрытия из сплавов TiAg и TiCu оказались менее стабильными. После термоциклирования и выдержки при повышенной температуре в вакууме у покрытий из TiAg и TiCu соответственно увеличилось электросопротивление на 18 и 22%, а также микротвердость на 14 и 19%.

Следует также отметить, что обработка поверхности керамики перед металлизацией излучением CO₂-лазера позволяет сформировать покрытия с высокой адгезией при меньшей температуре подложки в процессе напыления металла. Такого рода покрытия могут иметь различную форму и использоваться в качестве экранов, пассивных элементов R, L, C, а также при производстве высококачественных неразъемных соединений керамика–керамика, керамика–металл.

Для технологических целей не всегда целесообразно проведение такого глубокого анализа, как приведено в данной работе. Вполне достаточно контролировать толщину, адгезию покрытия к подложке и элементный состав покрытия, используя атомный эмиссионный спектральный анализ.

6.8. Применение фотоэлектрического стилометра для определения толщины декоративно-защитных покрытий

Во многих отраслях промышленности для улучшения вида и свойств выпускаемой продукции применяется нанесение металлических и диэлектрических покрытий. Среди большого числа параметров, характеризующих нанесенный слой, важными показателями являются его толщина и равномерность, определяющие экономическую целесообразность покрытия и устойчивое сохранение изделия [75].

Разработан экспрессный метод, позволяющий осуществлять контроль покрытий в пределах 0,1–100 мкм на площадках 0,1 мм².

С целью повышения точности анализа создана установка для определения толщины покрытий на базе фотоэлектрического стилометра, основанная на регистрации временного интервала между началом разрушения покрытия и появлением в эмиссионном спектре линии материала подложки. Структурная схема установки и временные диаграммы ее работы приведены на рис. 6.14.

В качестве источника возбуждения спектра используется лазер 1, излучение которого фокусируется на поверхность образца 2. Собственное свечение светоэрозивной плазмы фокусируется на катод ФЭУ 3 и входную щель монохроматора 4. На выходе монохроматора устанавливается ФЭУ 5, который регистрирует излучение спектральной линии, характеризующей материал покрытия. Напряжения на выходах ФЭУ 3, 5 пропорциональные световым потокам I_n и I_λ , для выравнивания амплитуд импульсов, поступающих на компараторы 8 и 9, усиливается усилителями 6 и 7 с переменными коэффициентами усиления. Сигналы с компараторов преобразовываются комбинационной схемой 10 во временной интервал, пропорциональный длительности прожигания покрытия, который измеряется с помощью частотомера 11 и отображается цифропечатающим устройством 12.

Исследования, выполненные с медными покрытиями на стальных подложках (толщина слоя составляла 4–200 мкм), показали возможность измерения толщины с точностью до 10%. Данная установка прошла испытания по контролю толщины и состава декоративно-защитных покрытий и показала хорошие результаты.

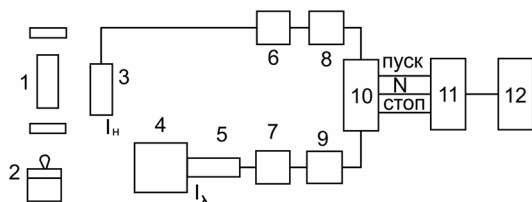


Рис. 6.14. Структурная схема стилометра: 1 – лазер; 2 – образец; 3, 5 – ФЭУ; 4 – монохроматор; 6, 7 – усилители; 8, 9 – компараторы; 10 – комбинационная схема; 11 – частотомер; 12 – транскриптор и цифропечатающее устройство

6.9. Особенности разрушения лазерным излучением медных образцов с оксидными и металлическими покрытиями

Для исследования были выбраны образцы пяти типов: медь (Cu); закись меди (Cu_2O); медь, имеющая покрытие из закиси меди толщиной 0,2–0,5 мм ($\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$); медь, покрытая закисью меди, поверхностный слой которой восстановлен до меди ($\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$); медь с покрытием, полученным после полного восстановления на медном образце слоя закиси меди до меди ($\text{Cu} + \text{Cu}$). Окисление меди производилось при температуре 117 К на воздухе, а восстановление закиси меди до меди – либо в этиловом спирте с предварительным нагревом образца, либо при воздействии расфокусированного лазерного излучения в восстановительной среде.

В исследованиях использовались лазерная установка ГОР-100М, измеритель энергии излучения ИКТ-1М, сверхскоростной фоторегистратор СФР-1, микроскоп МИН-5 и другие приборы. Излучение фокусировалось на поверхность исследуемых образцов линзой с фокусным расстоянием 75 мм.

Анализ кадровых разверток факела (рис. 6.15), интегрального свечения факела плазмы и очагов поражения (рис. 6.16) показал заметное различие в характере формирования и продолжительности существования факела, вылета продуктов эрозии, профиля лунок и окружающих их зон в зависимости от подготовки медных образцов.

В ряде случаев имеет место грибообразный плазменный факел. Наиболее четко это выражено для медного образца с покрытием из меди, полученной после восстановления слоя закиси меди на поверхности. Факел на этих образцах растет гораздо медленнее, чем в других случаях (рис. 6.15, д). То же можно сказать и о росте глубины лунок с возрастанием энергии лазерного излучения (рис. 6.16). Для этого же типа покрытия характерно послесвечение факела (~ 300–500 мкс) после действия лазерного импульса, что не наблюдается для других образцов. Наибольшим по размерам плазменным факелом обладает закись меди.

Изучение физического состояния продуктов эрозии методом следограмм показало, что во всех случаях фазовый состав

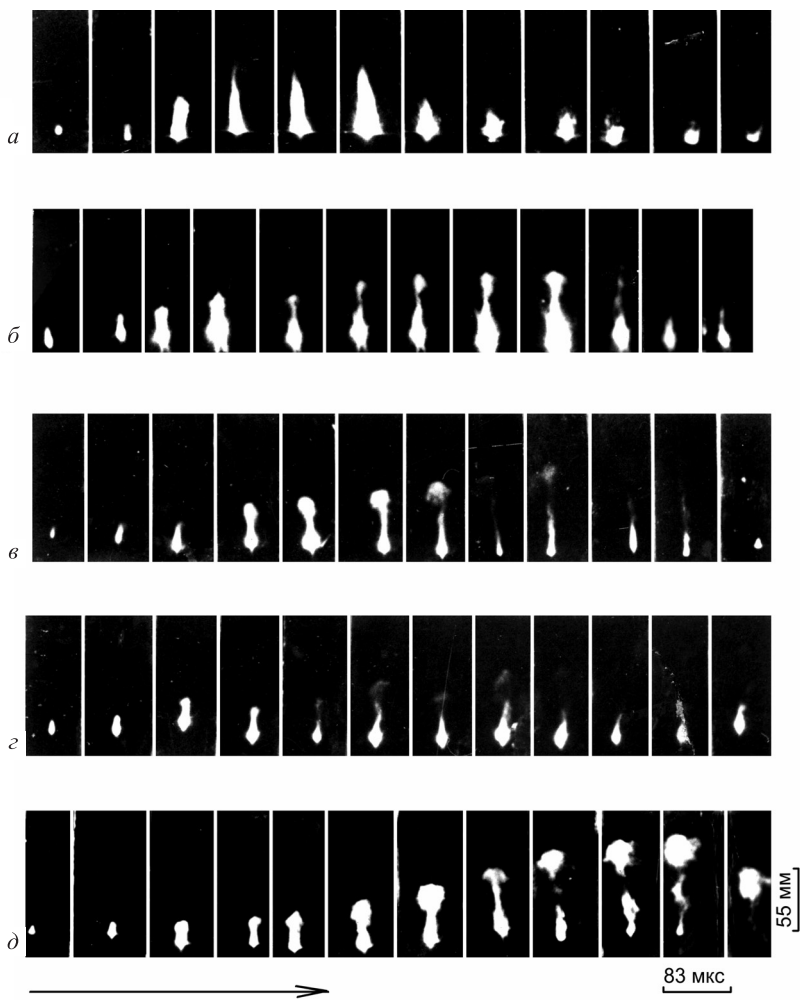


Рис. 6.15. Покадровые фоторазвертки факела, возникающего под действием лазерного излучения ($E = 40$ Дж, $\tau = 1$ мкс) на образцах из Cu (а), Cu₂O (б), Cu + Cu₂O (в), Cu + Cu₂O + Cu (г) и Cu + Cu (д). Съемка произведена на СФР-1. Временные интервалы между кадрами 83 мкс

выбрасываемого вещества состоит из жидкокапельной и паровой фаз, а также из мелкодисперсных частиц, размеры которых не превышают 10 мкм. Наблюдается различие в угловом распределении продуктов эрозии. Крупные частицы жидкой фазы (более 0,1 мм в диаметре) для меди, покрытой слоем закиси, распределяются в большем телесном угле, чем для меди без покрытия или меди с другим покрытием (рис. 6.16, *a*).

Исследование спектров плазменных факелов показало отсутствие существенных различий в интенсивности спектральных линий для всех исследуемых образцов. Спектральные линии характеризуются большой диффузностью и реабсорбцией.

Поступление основной доли вещества в конденсированной фазе для данного режима генерации также говорит о нецелесообразном использовании собственного излучения плазмы для получения качественных спектров.

Спектры фотографировались на спектрографе ИСП-28. С учетом сказанного остаются в силе известные довозбуждения

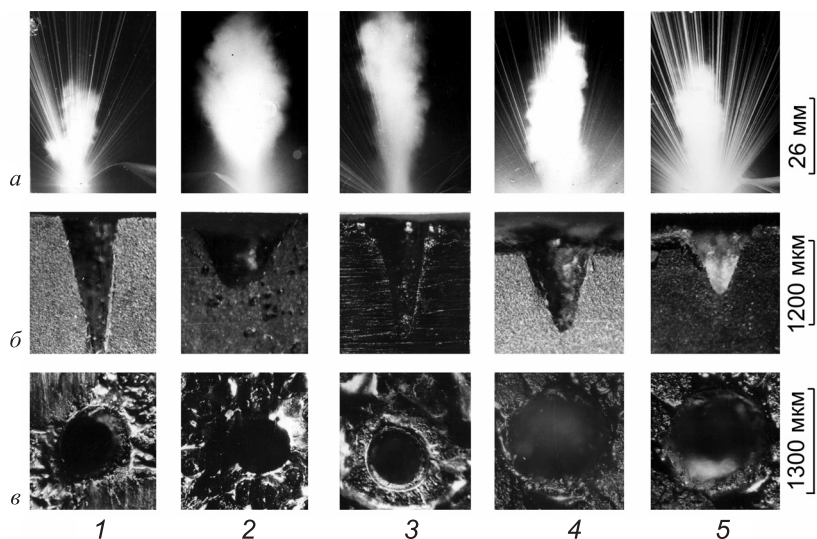


Рис. 6.16. Интегральное свечение плазмы (*a*), продольные шлифы лунок (*б*) и вид лунок сверху (*в*). Исследуемые образцы: 1 – Cu; 2 – Cu₂O; 3 – Cu + Cu₂O; 4 – Cu + Cu₂O + Cu; 5 – Cu + Cu

плазмы электрическими разрядами или путем сбора продуктов лазерной эрозии с последующим их анализом в электрических источниках света для спектрального анализа.

Исследование лунок показало, что они различаются как по размерам, так и по форме (рис. 6.16, б, в). Наибольшая глубина лунок имеет место в образцах из меди. Для всех образцов, за исключением закиси меди, лунки имеют коническую форму. Для закиси меди форма лунок близка к полусферической и шире по сравнению с другими. Характерной особенностью для всех медных образцов с покрытиями является наличие на границе раздела подложки и покрытия своеобразной «ступеньки». Лунка как бы состоит из двух частей: верхней, более расширенной, и нижней. Стенки верхней части отверстия расходятся в больший телесный угол, чем нижний.

На рис. 6.16, в изображен вид лунок сверху. На поверхности закиси меди в случае монолитного образца и медного образца с покрытием слоем закиси меди видны следы застывшей жидкой фазы, иногда образующие вокруг лунки сплошной вал. Почти во всех случаях, когда лунка в медной подложке имеет глубину более 0,2–0,3 мм, внутри лунки и на поверхности закиси видны следы расплавленной меди.

Нужно отметить, что лунки, образованные на образце с покрытием из закиси меди, получаются чище, они почти не заправляются остатками жидкой фазы. Кроме того, наблюдается очаговое восстановление закиси меди. Если окисел предварительно пропитать каким-либо спиртом или другой восстановительной средой, то процесс восстановления значительно интенсифицируется. Происходит восстановление стенок лунок в окисле и в прилегающем поверхностном слое. Восстановленная медь по теплофизическим свойствам отличается от чистой меди. Являясь пористым материалом, она обладает более низким коэффициентом теплопроводности.

Во всех случаях, когда медь имеет покрытие из восстановленной меди, основными продуктами эрозии являются пар и мелкодисперсионные частицы. Очевидно, это и связано с малой теплопроводностью покрытия. В зоне воздействия лазерно-

го излучения глубинные слои материала не успевают прогреться и значительного количества крупных частиц жидкой фазы не образуется. Та же часть жидкой фазы, которая поступает из лунки в виде мелкодисперсных частиц, является перегретой и представляет собой жидкую фазу окиси меди.

Важно отметить, что установившийся режим поступления продуктов эрозии сохраняется еще некоторое время после пробоя покрытия. К концу импульса излучения лазера в лунке образуется достаточное количество жидкой фазы, и удаление ее из лунки происходит под действием избыточного давления вдоль ее стенок. Но так как в верхней части лунки стенки расходятся в большой тесный угол, а также вследствие большого поверхностного напряжения у жидкой закиси меди основная масса жидкой фазы не разлетается в виде отдельных частиц, а застывает возле края лунки, образуя своеобразный вал. Следы меди в верхней части лунки и на поверхности возле ее краев до самого вала свидетельствуют об удалении жидкой фазы подложки вдоль стенок лунки. Очевидно, этим и объясняется тот факт, что жидкая фаза подложки в виде крупных частиц (>10 мкм) разлетается в больший телесный угол, чем в случае меди без покрытия.

Исследовалось также влияние энергии излучения и толщины покрытий на глубину лунок. На рис. 6.17 представлены эти зависимости для всех исследуемых образцов, где видно, что для образцов из меди и закиси меди характерны общие закономерности. Наблюдающийся вначале более быстрый рост глубины лунки сменяется последующим ослаблением. Благодаря различиям в физико-химических свойствах закиси меди и меди глубина лунок в закиси меди значительно меньше. Для образцов с покрытиями вначале наблюдается быстрый рост глубины, потом область замедленного роста, после которой скорость роста вновь возрастает.

Наблюдаемый ход кривых можно объяснить следующим образом. После разрушения покрытия до поверхности меди лазерное излучение оказывается сильно ослабленным. На разрушение покрытия из закиси толщиной 0,5 мм при энергии лазерного импульса 50–60 Дж затрачивается $\sim 10\%$ энергии. Кроме того,

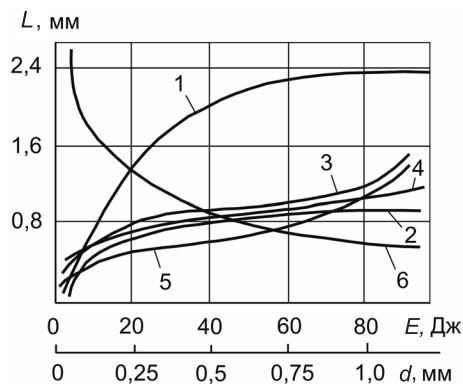


Рис. 6.17. Зависимость общей глубины поражения образцов из Cu (1), Cu₂O (2), Cu + Cu₂O (3), Cu + Cu₂O + Cu (4) и Cu + Cu (5) от энергии излучения и толщины покрытий из Cu₂O (6). Толщина покрытия: Cu₂O – 0,5 мм (3), Cu₂O + Cu – 0,4 + 0,1 (4) и Cu – 0,5 мм (5). Энергия излучения ≈ 40 Дж

лазерное излучение, дошедшее до поверхности меди, расфокусировано на величину толщины покрытия. Учитывая также существенные различия в отражательной способности, теплопроводности материалов покрытия и подложки, можно сделать вывод о том, что энергии лазерного импульса 20–50 Дж недостаточно для интенсивного образования жидкой фазы в подложке. После пробоя покрытия основными продуктами эрозии медной подложки являются пары и мелкодисперсные частицы.

Микроскопический анализ показал, что для данного интервала энергии импульса (20–50 Дж) на стенках лунок, относящихся к покрытию, отсутствуют следы расплавленной меди. Очевидно, перечисленными выше факторами объясняется замедленный рост лунок в данном интервале энергии импульса. И только, начиная с энергии 50 Дж, для толщины покрытия 0,5 мм в медной подложке начинается интенсивное образование жидкой фазы с последующим выбросом из лунки. Глубина лунки начинает расти быстрее. При расфокусировке лазерного излучения глубина лунки увеличивается еще медленнее. На рис. 6.17 представлена также зависимость общей глубины лунки от толщины

покрытия из закиси меди. Аналогичные кривые наблюдаются и для других рассматриваемых в работе покрытий.

На основании проведенных исследований можно сделать некоторые выводы. Используя оксидные покрытия на металлических подложках, имеется возможность значительно уменьшить глубину их поражения. При отборе пробы для целей эмиссионного спектрального анализа необходимо учитывать, что выброс продуктов лазерной эрозии при наличии покрытий происходит в большем телесном угле, чем для образцов без покрытий. При переходе оксидное покрытие–металлическая подложка основными продуктами лазерной эрозии являются пары и мелкодисперсионные частицы. Показана возможность локального восстановления окислов металлов под действием лазерного излучения [38].

6.10. Разрушение слоистых оксидно-металлических материалов импульсным лазерным излучением

Взаимодействие импульсного лазерного излучения большой мощности со слоистыми окисно-металлическими материалами изучалось методами высокоскоростного фотографирования и атомно-эмиссионной спектроскопии. Исследования выполнялись на образцах, представляющих собой слоистую систему сталь–медь–окись меди. Слой меди толщиной 1,6 мм соединялся диффузионной пайкой в вакууме с подложкой из стали 1X18H10T медно-титановым припоем ПМТ85-15 при температуре 1225 К. Толщина паяного шва после диффузионной выдержки была не больше 0,02 мм. Окисный слой был получен окислением медного слоя на воздухе при температуре 117 К. В результате получены образцы, на стальной подложке которых имелось двухслойное покрытие, состоящее из внешнего окисного слоя толщиной 0,5–0,6 мм и промежуточного медного толщиной 1,0–1,1 мм [76].

Для поражения слоистых окисно-металлических образцов использовался лазер ГОР-100М, позволяющий получать в импульсе продолжительностью 1 мс энергию 100 Дж. Процесс поражения образцов импульсом лазерного излучения фотографировался скоростным фоторегистратором СФР-1.

Экспериментальные исследования показали, что после начала лазерного воздействия на образец через 20–25 мкс образуется эрозионный факел, который движется навстречу лучу лазера со скоростью около 230 м/с. Сопоставление фотоснимков с осциллограммой лазерного импульса показало, что образование эрозионного факела происходит на восходящей ветви кривой импульса.

Плазменное облако образуется через 300–320 мкс на вершине эрозионного факела. Результатом образования плазменного облака является экранировка поверхности образца и уменьшение эрозионного факела. Дальнейшее поражение покрытия осуществляется плазменным облаком, температура которого достигает 700 К за счет поглощения энергии лазерного излучения. В результате в окисном слое образуется широкий кратер, размер которого в 5–7 раз больше диаметра пятна лазерного луча и имеет форму усеченного конуса с большим основанием на поверхности образца.

Температура плазменного облака определялась методом Онгагера по интенсивности линий меди $\text{Cu I } \lambda = 510,6$ и $\text{Cu I } 515,6$ нм и составила 5900–7000 К. При температуре свыше 2073 К окись меди диссоциирует. Спектральный анализ плазменного облака выявил, что в последнем имеются возбужденные атомы и ионы меди. Затраты энергии лазерного излучения на отражение лазерного излучения, нагрев, плавление и испарение поверхностного окисного слоя с последующим образованием эрозионного факела составили около 30% энергии импульса излучения лазера. Затрата энергии излучения лазера на образование плазменного облака равна примерно 43% энергии импульса.

Экспериментальные зависимости показали, что по мере увеличения плотности мощности лазерного излучения происходит уменьшение выноса удельной величины массы внешнего окисного слоя, а вынос удельной величины массы промежуточного медного слоя остается почти постоянным до плотности мощного лазерного излучения $2,25 \cdot 10^8$ Вт/см². Качественно это можно объяснить экранированием очага поражения от падающего излучения плазменным облаком и затратами

энергии на диссоциацию окиси меди, возбуждение и разогрев лазерной плазмы.

При плотности мощности лазерного излучения больше $2,25 \cdot 10^8$ Вт/см² происходят поражение внешнего окисного слоя на всю его толщину, а также подогрев и начало испарения промежуточного слоя, поражение которого завершается хвостовой частью импульса лазерного излучения с повышенным выносом массы металла.

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что основное поглощение энергии импульса лазерного излучения происходит при испарении и диссоциации окиси меди, разогрева и ионизации атомов в плазменном облаке. Слоистые окисно-металлические материалы могут быть использованы в качестве защитных покрытий на изделиях от поражения мощным лазерным излучением.

6.11. Применение эмиссионного спектрального анализа для исследования глубины модификации алюмоокисной керамики окисью ванадия

Одним из способов создания проводящего слоя на поверхности керамики является модификация поверхностного слоя окисью ванадия с последующим восстановлением этого слоя. Производится нагрев керамического образца с нанесенным окислом ванадия в окислительной атмосфере до температур 973–1273 К. Нанесение окисла осуществлялось либо непосредственно на всю поверхность образца, либо локально с помощью напыления через маски на высокочастотной установке УРМ-3. При нагреве образца на поверхности образуется новая фаза – ванадат алюминия. Глубина модификации поверхностного слоя зависит от температуры и времени прогрева.

Определение глубины проникновения ванадия производилось как непосредственным визуальным наблюдением под микроскопом сколов образца, так и с помощью эмиссионного спектрального анализа на спектрографе СТЭ-1 проб, взятых с разных глубин. При этом отбор проб производился с помощью

переплавки поверхности излучением CO_2 лазера и последующего удаления переплавленного слоя. Собранный переплавленный слой сжигался в дуге постоянного тока в течение 60 с при силе тока 12 А [77]. Результаты исследований приведены на рис. 6.18.

Проведенные исследования доказывают, что окись ванадия может быть использована для модификации поверхностного слоя алюмоокисной керамики низкой пористости на большую глубину. При использовании других окислов подобный эффект не наблюдался.

Модифицированные детали из алюмоокисной керамики восстанавливались комбинированным действием низкотемпературной плазмы малой мощности и дополнительного теплового источника. Детали помещались в реакционную камеру, в которой создавали разрежение 1–2 Па, и подогревались до температуры 1073–1273 К со скоростью 10–100 град/мин. Затем в реакционную камеру запускали водород под давлением 600–1200 Па и зажигали плазменный разряд постоянного тока мощностью 5–10 Вт. Детали восстанавливались в течение 5–10 мин. Происходило снижение электрического сопротивления их модифици-

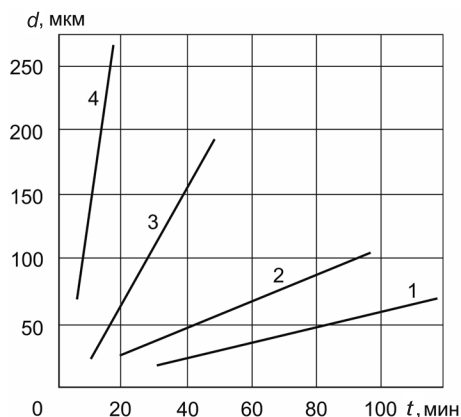


Рис. 6.18. Графики зависимости толщины d модифицированного окисью ванадия слоя алюмоокисной керамики от времени t и температуры обработки T :
1 – $T = 973$ К; 2 – 1073; 3 – 1173; 4 – $T = 1273$ К

рованного поверхностного слоя. В спектре плазмы наблюдались характерные линии водорода. Спектральные исследования плазменного разряда показали, что увеличение мощности разряда больше 10 Вт приводит к появлению в спектре линий материала электрода, т. е. происходит распыление электродов. С целью напыления заданных металлических пленок на восстановленную поверхность алюмоокисной керамики мощность плазменного разряда увеличивали до 50–350 Вт.

6.12. Ультразвуковое стимулирование эрозионных процессов в лазерном источнике возбуждения спектров

Среди различных подходов к решению задачи о совершенствовании источников света для эмиссионного анализа большой интерес представляет активная стимуляция эрозионных процессов в зоне теплового воздействия. Увеличение массы продуктов эрозии и повышение интенсивности спектральных линий осуществлялись наложением ультразвуковых колебаний (УЗК) на исследуемый образец в лазерных источниках возбуждения спектров [31].

Излучение оптического квантового генератора «Квант-15» в режиме свободной генерации ($E = 2-8$ Дж, $\tau = 1,5-4,0$ мс) фокусировалось оптической системой на поверхности алюминиевого образца, закрепленного на волноводе ультразвуковых колебаний, возбуждаемых генератором УЗДН-1 (частота 22 кГц, амплитуда 6–28 мкм). Изучались зависимости изменения интенсивности спектральных линий, массы продуктов эрозии и глубины зоны поражения, а также интегрального свечения плазмы при вариации энергетических характеристик источника возбуждения с наложением на пробу УЗК.

В результате эрозионных исследований установлено, что при наложении УЗК диспергирование расплава приводит к росту глубины кратера при практически неизменном его диаметре. При этом имеет место возрастание массы эродируемого материала приблизительно на два порядка. Изменение энергии лазерного излучения влияет на размеры образующегося кратера

и величину массы эрозии, причем в наших условиях это влияние более существенно проявляется в случае большой энергии светового импульса (рис. 6.19).

Как показало сравнение фотографий собственного свечения лазерной плазмы и плазмы, полученной при совместном воздействии на образец светового импульса с ультразвуковыми колебаниями, отмечается увеличение объема факела, приблизительно до двух порядков. Так же, как и при традиционных методах спектрального анализа, при совместном воздействии можно варьировать в широких пределах фазовый состав продуктов эрозии изменением плотности мощности падающего излучения. Кроме того, сопоставление спектров показало, что при ультразвуковой стимуляции эрозионных процессов они богаче, чем спектры, возбуждаемые лазерным импульсом, но уступают спектрам, получаемым при электроразрядном возбуждении. При фотометрировании спектральных линий отмечено увеличение их интенсивности в случае наложения на пробу УЗК, что позволяет говорить о повышении эффективности использования лазерной энергии для получения спектров.

Выявленные закономерности, возможно, связаны с тем, что силы,

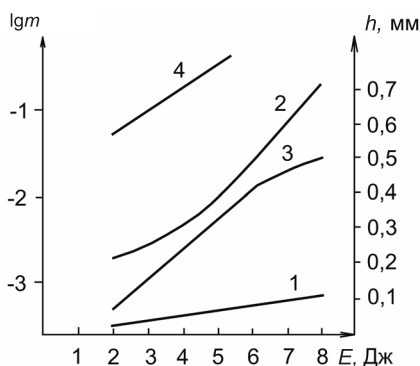


Рис. 6.19. Зависимость глубины кратера (1, 2) и массы продуктов эрозии (3, 4) от энергии лазерного излучения при совместном действии с УЗК (2, 4) и в их отсутствие (1, 3)

возникающие при наложении УЗК на анализируемый образец, вызывают практически полное диспергирование расплава из зоны воздействия лазерного излучения. Причинами же повышения интенсивности спектров при ультразвуковой стимуляции могут быть частичное испарение капельной фазы, диспергируемой с поверхности образца под действием УЗК, а также объемное парообразование.

Результаты исследований, несомненно, могут найти применение в спектрально-аналитической практике, в том числе и при контроле разнообразных покрытий.

6.13. Применение генератора униполярных разрядов при лазерном микроанализе сталей и покрытий

Известно, что лазерно-электроразрядный способ микроанализа представляет собой двухступенчатый процесс: действие лазера сводится к созданию факела конденсированных частиц и паров вещества, тогда как возбуждение атомов происходит с помощью дополнительного электрического источника. Характер спектра в основном определяется параметрами электрического источника. В связи с этим улучшение пределов обнаружения лазерно-электроразрядного метода анализа может быть достигнуто в результате применения более совершенных источников возбуждения спектра.

Для снижения предела обнаружения углерода при лазерном микроспектральном анализе сталей и хромовых покрытий исследовалась возможность применения генератора униполярных импульсных разрядов (ГУИР) вместо высоковольтного искрового разряда, используемого обычно в лазерном микроспектроанализаторе LMA-1 (ГДР). Этот источник обеспечивает более низкий предел обнаружения и хорошую воспроизводимость результатов при спектральном анализе высоко- и низколегированных сталей на ряд элементов.

Поэтому представлялось целесообразным использовать данный генератор для улучшения предела обнаружения углерода в сталях и металлических покрытиях при лазерном микроспектральном анализе. Для выяснения этой возможности проведены сравнительные исследования аналитических характеристик высоковольтного искрового разряда (ВИР) и униполярного импульсного разряда (УИР). Анализ проводился в гелиевой среде. Гелий поступал в межэлектродный промежуток через электрод специальной конструкции. Для оптимальных условий проведения анализа использовался лазер в режиме свободной генерации,

длительность импульса которого составляла 500 мкс. Параметры высоковольтного искрового разряда: индуктивность 30 мкГн, емкость 2 мкФ, напряжение на электродах 3,5 кВ, запуск разряда осуществлялся непосредственно облаком паров от лазерного импульса (режим автосинхронизации). Длительность импульса высоковольтного разряда составляла 48 ± 5 мкс. Параметры униполярного разряда: индуктивность с учетом проводки 5 мкГн, емкость 60 мкФ, напряжение на электродах 300 В. Длительность разряда при выбранных параметрах составляла 160 ± 20 мкс. Запуск разряда осуществлялся с помощью синхронизирующей схемы принудительного поджига. Время задержки запуска электрического разряда относительно начала лазерного импульса составило 250 мкс (точнее от 1/3 до 1/2 длительности лазерного импульса). Это время было найдено опытным путем и соответствовало максимальной интенсивности линий углерода. В качестве аналитической использовалась линия углерода С II 426,7 нм, интенсивность которой сравнивалась с интенсивностью фона.

Интенсивность линии углерода С II 426,6 нм и фона при использовании генератора УИР и ВИР представлены в табл. 6.1, из которой видно, что при возбуждении спектра в УИР интенсивность фона уменьшается в 2–3 раза по сравнению с ВИР. Вместе с тем наблюдается возрастание интенсивности линии углерода С II 426,7 нм в 1,5 раза. Для высоколегированных сталей и хромовых покрытий наблюдается аналогичное изменение интенсивности линии углерода и фона. Наблюдаемый эффект изменения интенсивности позволяет снизить предел обнаружения углерода при анализе низко- и высоколегированных сталей в среднем в 2 раза, хромовых покрытий – в 3 раза. Предел обнаружения (ПО) углерода, рассчитанный по критерию JUPAC, с использованием искрового разряда составил $5 \cdot 10^{-3}$ мас.%, униполярного разряда – $3 \cdot 10^{-3}$ мас.%. В случае хромовых покрытий ПО составляет $1 \cdot 10^{-1}$ и $3 \cdot 10^{-2}$ мас.% в ВИР и УИР соответственно. Локальность поражения образца – 150 мкм. Совокупность использования лазерного импульса для создания облака паров вещества и поперечного возбуждения его УИР позволяет уменьшить те-

пловое воздействие разряда на поверхность образца вокруг кра-тера и улучшить воспроизводимость результатов анализа.

Таблица 6.1. Величина интенсивности линии углерода и фона при различных способах возбуждения спектра для образцов низколегированной стали

Аналитическая линия, нм	Высоковольтный искровой разряд		Униполярный искровой разряд	
	одной линии	одного фона	одной линии	одного фона
С II 426,73	$15,4 \pm 0,8$	$17,0 \pm 2,5$	$23,1 \pm 1,2$	$6,2 \pm 0,9$
	$29,6 \pm 1,5$	$22,9 \pm 3,4$	$48,8 \pm 2,5$	$11,2 \pm 1,6$

П р и м е ч а н и е. Число измерений $n = 8$, доверительная вероятность $P = 0,95$.

Проведенные исследования были использованы при разработке методик и исследовании распределения углерода в сталях и хромовых покрытиях лазерным микроспектральным методом [78].

6.14. Контроль толщины покрытий при комбинированном лазерно-плазменном воздействии

При решении ряда задач приходится иметь дело с материалами, прозрачными или имеющими высокий коэффициент отражения для лазерного излучения. С целью повышения эффективности лазерной обработки целесообразно повысить поглощение излучения с помощью локального нагрева поверхности материалов потоком низкотемпературной плазмы, источником которой может быть электрический разряд. Чрезмерное повышение температуры поверхности вызывает появление различных трещин и сколов. Исследования показали, что локальный нагрев не должен превышать температуры фазового перехода, при которой меняется объемная структура материала [79].

Особенностью комбинированного воздействия является возможность непосредственной эрозии диэлектрических материалов под действием опорных пятен электрического разряда. Сущность такого способа заключается в формировании с помощью

лазерного излучения на поверхности диэлектрика ванны расщипки подставным электродом электрической дуги. Подобным способом возможна обработка таких материалов, как гранит, мрамор, бетон и т. д. При этом по сравнению с их лазерной обработкой достигаются более высокая производительность и значительно меньшая стоимость.

Для контроля толщины покрытий по предельному минимальному значению предлагается способ, основанный на зависимости порога разрушения контролируемого покрытия от его толщины. При уменьшении толщины покрытия происходит его разрушение с образованием плазмы, которая инициирует электрический разряд. Протекание тока в электрической цепи разряда приводит к срабатыванию сигнального устройства. В качестве одного из электродов может быть использовано само покрытие или подложка.

Разработанный способ определения толщин покрытий заключается в том, что совместно с исследуемым покрытием наносят слой другого материала гарантируемой толщины и производят лазером одновременное локальное испарение его и исследуемого покрытия. Электрическим разрядом продукты лазерной эрозии довозбуждаются. По относительной интенсивности свечений спектральных линий плазмы, одна из которых принадлежит нанесенному материалу, другая – анализируемому покрытию, определяют его толщину. Этот способ был применен для определения стехиометрического состава декоративно-защитных покрытий из нитрида титана, полученных ионно-плазменным напылением.

6.15. Применение магнитного поля при локальном анализе сталей с использованием лазерного пробоотбора

При микроспектральном анализе с предварительным лазерным пробоотбором процесс отбора пробы и возбуждение спектра разделены. При этом роль лазера сводится к отбору вещества пробы на коллектор, а испарение и возбуждение спек-

тра осажденного вещества осуществляется в электрическом источнике.

Для снижения пределов микроспектрального определения элементов в этом случае оказывается целесообразной оптимизация условий на стадии возбуждения спектров продуктов лазерной эрозии. С этой целью используется наложение на дуговой разряд постоянного тока неоднородного магнитного поля. Стабилизирующее магнитное поле создается соленоидом, через обмотку которого пропускается постоянный ток. Установлено, что относительная интенсивность линий и фона примесей выше в случае расположения линий магнитной индукции в направлении от катода к аноду. Показано, что наложение магнитного поля приводит к значительному возрастанию определяемых элементов, что позволяет снизить пределы их обнаружения в 3–6 раз.

Проведены исследования по влиянию неоднородного магнитного поля на скорость поступления примесей в разрядное облако. Установлено, что характер испарения примесей в межэлектродный промежуток практически не изменяется, но при этом наблюдается возрастание относительной интенсивности линий и фона определяемых элементов.

Этот способ увеличения интенсивности линий элементов был применен при лазерном микроспектральном анализе зоны сплавления нержавеющей стали с низколегированной конструкционной сталью. Зона перемешивания наплавленного металла и основного составляла 40–50 мкм. Лазерный отбор вещества осуществлялся при локальности 20 мкм. В качестве коллектора лазерной эрозии использовался графитовый цилиндр высотой 3,0 мм, внутренним диаметром 2,5 мм, внешним диаметром 3,5 мм. Относительное стандартное отклонение при определении кобальта и железа составило 0,13 и 0,15 соответственно, а предел обнаружения для кобальта и железа – 0,1%. Обнаружение более низкого содержания железа ограничено присутствием его примеси в твердом сплаве. Установлено, что в переходной зоне со стороны стали кобальт проникал на глубину 60 мкм, а железо в твердый сплав – на 140 мкм (0,1%). Концентрация железа

и кобальта в околошовной зоне на расстоянии 20 мкм от границы раздела составляла соответственно 3,9 и 4,5%.

Разработанные методики целесообразно использовать при отработке технологии получения сварных соединений низколегированной и нержавеющей сталей, а также при контроле толщины металлических покрытий [80].

6.16. Плазмохимическая металлизация ферритов и контроль качества покрытий

Учитывая широкое применение ферритов в приборостроении, в электронной и радиотехнической промышленности рассмотрим метод металлизации ферритов, основанный на восстановлении поверхностного слоя феррита до металла под действием комбинированного лазерно-плазменного воздействия. Процесс протекает при температурах, обеспечивающих сохранение исходных свойств ферритов. Металлические покрытия в виде линейных и сплошных по поверхности имеют высокую адгезию к подложке и могут быть выполнены к качестве пассивных элементов (L , R , C) при производстве высококачественных неразъемных соединений феррит–металл и т. д.

Для формирования металлических покрытий применяется установка, состоящая из вакуумной камеры с системой подачи водорода и высокочастотного генератора типа УВЧ-66 [81]. Установка позволяет проводить процесс восстановления феррита как при комбинированном лазерном и высокочастотном воздействии, так и при их отдельном воздействии. Скорость протекания восстановительной реакции оценивалась по временному изменению электросопротивления поверхностного слоя феррита.

В качестве исследуемых ферритов были выбраны железиттриевые ферритгранаты 10СЧ6 состава $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, которые перед восстановлением подвергались шлифовке и полировке алмазными порошками. Такая обработка феррита приводит к образованию нарушенного слоя, который по физико-химическим свойствам отличается от свойств самого феррита в объеме. Оценка глубины нарушенного слоя производилась методами микротвер-

дости и эллипсометрии. Приблизительно она равнялась 40–50 мкм. Эллипсометрические измерения показали глубину нарушенного слоя на 12–15% больше. Проведена также оценка температуры поверхностного слоя феррита на основе решения уравнения теплопроводности. Расчеты показали, что поверхностный слой феррита толщиной 40–70 нм при плотной мощности лазерного излучения $q = 8,5 \cdot 10^5$ Вт/м² нагревается в течение 20 с до температуры 840 К. Низкотемпературная ВЧ-плазма нагревает поверхность до 350–400 К. При комбинированном лазерно-плазменном воздействии температура оценивается 1190–1240 К. В активной атмосфере ионизированного водорода при такой температуре происходит диссоциация ферритграната на окислы железа и иттрия с последующим восстановлением железа и образованием металлического слоя на поверхности.

Для большей информативности процесса металлизации приводятся данные, характеризующие изменение сопротивления поверхностного слоя феррита от времени комбинированного воздействия и воздействия только лазерного излучения (рис. 6.20, *а*), а также временные изменения теплового излучения феррита при комбинированном воздействии и только при лазерном (рис. 6.20, *б*).

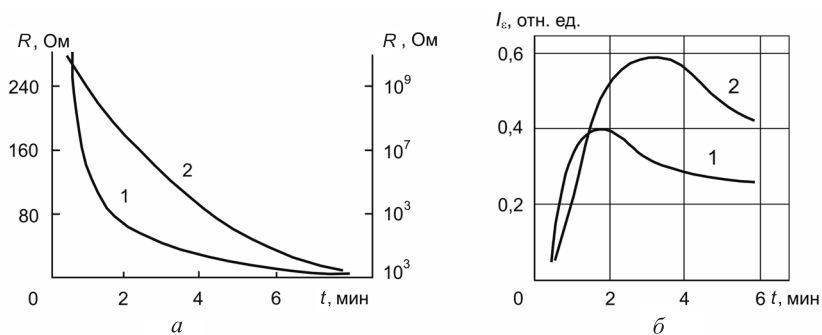


Рис. 6.20. Изменение сопротивления поверхностного слоя феррита от времени комбинированного воздействия (1) и воздействия только лазерного излучения (2) (*а*) и временное изменение теплового излучения феррита при комбинированном воздействии (1) и только при воздействии лазерного излучения (2) (*б*)

Качество металлических покрытий и процесс их формирования оценивались рентгеноструктурным, металлографическим, эмиссионным спектральным микроанализом. По результатам микроанализа можно сделать вывод, что восстановление металла из окислосоединяющих элементов в составе феррита происходит в виде цепной реакции. Выделяющийся при этом газообразный кислород отличается большой активностью и связывается атомами водорода, образуя молекулы воды, которые уносятся из зоны реакции потоком водорода. Восстановление металла при комбинированном воздействии происходит при температуре 650–750 К. При этой температуре термостабильная окись иттрия Y_2O_3 , имеющая энергию образования 1760 кДж/моль, не восстанавливается и остается как бы легирующей в поверхностном слое. Металлографический анализ поверхностного слоя показал, что восстановление окиси происходит послойно. На внешней поверхности образуется металлический слой, под ним переходный, который отличается по составу от феррита (рис. 6.21).

Адгезия металлического слоя к ферриту определялась методом отрыва припаянного стержня из титана и сплава МД-50. Применялся серебряносодержащий припой типа ПСрО-10. Величина адгезии определялась при статическом приложении силы, измерялась образцовыми динамометрическими приборами ДОР-0,1, ДОР-0,5 и составила в среднем 34,2 МПа, что только на 10% меньше прочности феррита при растяжении. Разрушение происходит по переходному слою в виде чечевицеобразного разрыва. Глубина лунки в феррите составляла 130–150 мкм, что примерно соответствует глубине нарушенного слоя.



Рис. 6.21. Поперечное сечение восстановленного феррита: 1 – металлический слой; 2 – переходный (промежуточный) слой; 3 – феррит

Следует отметить, что при комбинированном воздействии лазерного излучения и плазмы ВЧ разряда формирование металлического покрытия происходит при относительно низких температурах и значительно быстрее, чем при лазерном воздействии, и составляет 90–120 с.

Для оценки качества покрытий, их толщины и элементного состава целесообразно применять методы рентгеноструктурного и атомно-эмиссионного спектрального микроанализа.

Рассмотренные в работе закономерности формирования покрытий на ферритах и методы контроля их качества позволяют создавать высопрецизионные электротехнические элементы и неразъемные соединения феррит–металл.

6.17. Способ предварительного отбора пробы с керамических материалов для их эмиссионного спектрального анализа

При разработке изделий из керамических материалов часто возникает необходимость в той или иной модификации поверхностного слоя керамики, например пропитке в растворах и расплавах солей, вжигании паст и других методах. Для изучения этих процессов представляют интерес спектральные исследования модифицированного слоя на различных глубинах, однако традиционные методы отбора проб для этой цели непригодны [82].

В работе использовался метод отбора проб с поверхности алюмоокисной керамики с помощью обработки керамики излучением непрерывного лазера на углекислом газе ИЛГН-701. Излучение этого лазера хорошо поглощается как чистой, так и модифицированной керамикой. Выходная мощность лазера могла плавно регулироваться в диапазоне 5–60 Вт.

Образец размещался на подвижном столике так, чтобы обрабатываемая поверхность была перпендикулярна оптической оси лазера. Излучение фокусировалось на поверхности германиевой линзой с фокусным расстоянием 50 мм и коэффициентом пропускания около 50%. Столик с образцом с помощью

специального устройства мог непрерывно перемещаться вдоль горизонтальной оси со скоростью от 1 до 2 мм/с. Смещение вдоль вертикальной оси производилось дискретно с шагом 10 мкм и более. В экспериментах производилась обработка полосок различной ширины. Для обработки площадок использовалась металлургическая маска с отверстиями.

В процессе взаимодействия мощного лазерного излучения с поверхностью керамики происходит переплавка, а при больших уровнях мощности – частичное испарение поверхностного слоя образца. Существенным в описываемом методе является то, что сцепление переплавленного слоя с необработанным объемом образца является крайне незначительным. Поэтому он может быть удален минимальным механическим воздействием. Более того, при некоторых режимах обработки он отстает без механического воздействия. Удаленный слой анализируют известными методами эмиссионного спектрального анализа.

Исследования показали, что обработку следует проводить при мощности излучения в пределах 5–15 Вт. При меньших мощностях переплавка поверхности не происходит, а при больших наблюдается сильное испарение поверхностного слоя. Так, при мощности 20–25 Вт глубина только испаренного слоя превышает 100 мкм. Следует отметить, что описанный метод применим не для всех видов керамики. Например, для корундовой керамики ВГ-1У сцепление переплавленного слоя оказалось значительным и собрать его не удалось.

С целью оценки точности описанного метода отбора проб были проведены профилографические исследования поверхности, полученной после удаления переплавленного слоя. Исследования показали, что непараллельность исходной и обработанной поверхности не превышала 1–2 мкм и длину 1 мм. Средняя величина микронеровностей на обработанной поверхности была равна приблизительно 10 мкм, независимо от режима обработки. Контур маски копировался с точностью порядка 0,1 мм. Глубина обработки в зависимости от режима изменялась в широких пределах: от 30 до 80 мкм. Повторные циклы обработки позволяли достичь и значительно больших глубин.

Приведенные данные позволяют сделать заключение о перспективности описанного метода отбора проб для эмиссионного спектрального анализа поверхностных слоев керамики и оценки их толщины.

6.18. Получение антифрикционных покрытий и их контроль методом спектрального анализа

В качестве антифрикционных материалов все шире используются окислы металлов и карбиды. Применение этих материалов стало возможным с появлением плазменных методов нанесения покрытий [83, 84]. Антифрикционные покрытия должны удовлетворять высоким техническим требованиям. Оптимальная толщина покрытий определяется из условия работы формируемых покрытий на трибологические эффекты и составляет 10–20 мкм при неравномерности покрытия 1% от толщины. Покрытие не должно ухудшать исходную чистоту подложки и не содержать трещин, раковин, наплывов и других дефектов. Адгезионные силы связи не должны быть ниже 2000–2500 кПа. Покрытия должны иметь незначительное газоотделение для работы в вакууме и высокую адгезию к подложке.

Для получения покрытий, удовлетворяющих этим требованиям, нами применен метод ионного напыления [84], а для их контроля – эмиссионный спектральный анализ с лазерным отбором пробы [20].

Ионные пучки напыляемых материалов создавались источником ионов с двойным катодом. Применение электронного луча для испарения и ионизации паров позволяет получать ионы соединения без его разложения на составляющие элементы.

В качестве материала подложки использовали сталь 40ХНЮ и 12Х18Н10Т, напыляемого материала – окись хрома, карбид вольфрама и окись алюминия.

Было установлено, что хорошим качеством обладают покрытия, полученные облучением подложки атомарным потоком при наличии в нем 10–40% ионов с энергией 5–10 кэВ. При меньшем содержании ионов связь покрытия с подложкой носит

адгезионный характер. При увеличении концентрации ионов преобладающим становится процесс распыления материала подложки. В этом случае для получения пленок 10 мкм требуется продолжительное время экспозиции, так как скорость роста значительно ниже 0,05 мкм/с. Напыление производилось при давлении в камере $5 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-5} тор. С целью предотвращения образования термически напыленного слоя, который препятствует образованию когезионной связи пленки с подложкой, были применены подвижные защитные экраны, которые закрывали образцы до установления стационарного режима напыления и после его окончания. Для получения высокоадгезионного ионного компонента атомарного пучка на подложки подавался отрицательный потенциал 10–15 кВ в момент установления стационарного режима и снимался по окончании процесса напыления.

Так как процесс получения покрытий сопровождался одновременным осаждением нейтральных атомов испаряемого материала, то нагрев подложек определялся временем экспозиции облучения и радиационным нагревом. Контроль температуры нагрева подложек и пленок показал, что ее величина значительно ниже температуры рекристаллизации напыляемых материалов. Таким образом, в процессе роста пленки оставались в неравновесном состоянии. При различных толщинах покрытий, вплоть до 20 мкм и более, микротвердость их была выше микротвердости исходных материалов на 10–15%, что свидетельствует об упрочненном неравновесном состоянии получаемых покрытий. Шероховатость поверхности не оказывает существенного влияния на прочность связи покрытия с подложкой, и при пленках порядка 10 мкмФ рельеф поверхности сохраняется.

В результате проведенных исследований по получению покрытий способом ионного напыления, обеспечивающего совмещение процессов осаждения нейтральных атомов с одновременным облучением поверхности подложек ионного компонента атомарного потока в широком диапазоне энергий, были получены эталонные покрытия толщиной до 20 мкм с когезионной связью.

Для контроля толщины покрытий спектральным методом производился отбор пробы на лазерных установках для эмис-

сионного спектрального анализа LMA-1 и «Коралл-1». Проба отбиралась на угольные электроды, заточенные на усеченный конус. Угол заточки 60° , диаметр площадки 1,5 мм. Электроды устанавливались под углом 30° к образцу на расстоянии 2 мм от центра зоны поражения лазерным излучением. Мощность излучения подбиралась экспериментально из расчета разрушения покрытия в течение нескольких импульсов.

Так, при энергии излучения 0,3 Дж и продолжительности импульса 150 мкс покрытия из окиси хрома, карбида вольфрама и окиси алюминия разрушались соответственно за 3, 6 и 7 импульсов. Диаметр лунок не превышал 50 мкм.

Для получения спектров материала, нанесенного с помощью лазерного излучения на угольные электроды, использовали дугу переменного тока. Ток дуги 8 А, аналитический промежуток 1,5 мм, подставной электрод угольный, заточенный на конус с углом заточки 60° . Спектры фотографировались на пленки ТИП-2 на спектрографе PGS-2 с использованием трехлинзовой системы освещения щели. Аналитическими линиями служили Cr I 302,1 нм, W I 294,4 и Al I 396,1 нм. Фотометрирование спектров производили на микрофотометре Ж-2.

На рис. 6.22 приведены градуировочные графики для определения толщин антифрикционных покрытий в координатах почернение–толщина. Среднее относительное стандартное отклонение определения толщины покрытия равнялось 12–15%. В технологическом процессе данный метод может быть успешно применен с использованием «свидетелей». Наряду с определением толщины покрытия он позволяет контролировать состав покрытия и подложки.

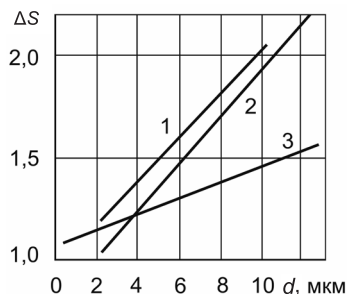


Рис. 6.22. Градуировочные графики для определения толщины покрытий из карбида вольфрама (1), окисел хрома (2) и алюминия (3)

**ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ КОНТРОЛЯ
МИКРОКОЛИЧЕСТВ ВЕЩЕСТВА
В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ НАУКИ И ТЕХНИКИ**

Рассмотрим некоторые особенности применения эмиссионного спектрального анализа в ряде областей народного хозяйства. Этот материал представлен в сокращенном виде и может служить информацией о том, что сделано, а также помочь в процессе разработки методик на новом уровне с учетом средств вычислительной техники.

7.1. Металловедение и металлургия

Применение лазерного микроспектрального анализатора ЛМА-10 для исследования поверхностных слоев твердых проб и микровключений. В данной работе использовался лазерный микроспектральный анализатор ЛМА-10, изготовленный фирмой К. Цейсс (ГДР). Это «гибридный» прибор, в котором лазерное испарение вещества сочетается с дополнительным искровым возбуждением. Такая комбинация существенно повышает интенсивность излучения плазмы по сравнению с чисто лазерным возбуждением. Однако при необходимости (например, для получения чистого спектра вещества без наложения спектра электродов), последнее также может быть реализовано.

Микроанализатор ЛМА-10 успешно применялся при контроле разнотолщинности слоя никеля на основе различного содержания в нем хрома, а также при определении равномерности нанесенного на металлическую подложку каталитического покрытия. Увеличение глубины кратера достигается главным образом величиной модуляции лазера, диафрагмой и объективом микроскопа. Так, при сочетании этих возможностей была достигнута

глубина 700 мкм за семь вспышек лазера с углублением после каждой в среднем на 100 мкм. Это позволило определять толщину слоя никеля в пределах 130–620 мкм.

Показана также перспективность использования микроанализатора ЛМА-10 при контроле элементного состава микровключений. В качестве примера контролировались микровключения на поверхности промышленной электролитической двуокиси марганца. Получены положительные результаты.

Таким образом, можно сделать вывод, что лазерный микроанализатор позволяет контролировать толщину, разнотолщинность, элементный состав различных включений, проводить послойный анализ и т. д. При использовании фотоэлектрической регистрации спектра и применении средств вычислительной техники значительно увеличивается точность и быстрота спектральных анализов.

Локальное спектральное определение газов и углерода в твердых образцах. Показана возможность локального спектрального определения азота, кислорода, водорода и углерода в твердых материалах с помощью плазмы, полученной при воздействии на материалы лазерного излучения, в том числе одиночных лазерных импульсов [85].

Локальное определение газов и углерода в поверхностных слоях весьма актуально при решении ряда научно-технических задач. Многие затруднения локального спектрального анализа, основанного на использовании электроразрядных источников возбуждения атомных спектров, устраняются применением лазерных систем.

Данные об интенсивности спектральных линий и фона (отн. ед.), а также рассчитанные пределы обнаружения Н, N, O и С приведены в табл. 7.1.

Пределы обнаружения элементов в твердых материалах получены по результатам регистрации излучения единичных импульсов (0,03 Дж, 10 нс, давление воздуха ~ 0,1 мм рт. ст.).

С помощью лазерного источника света при фотоэлектрической регистрации спектров показана возможность локального определения элементов в малых объемах вещества, вплоть до

Таблица 7.1. Результаты спектрального анализа количественного содержания газов в твердых материалах

Материал	Элемент	C, %	Спектральная линия, нм	I_n	I_ϕ	$C_{\min}, \%$
Оргстекло	Водород	8	H 656,3	3,6	0,25	0,08
Боразон	Азот	56	N II 399,5	4,3	0,05	0,09
Рубин	Кислород	47	O II 407,5	4,3	0,30	0,46
Графит	Углерод	100	C III 229,6	4,0	0,02	0,07
Сталь	Углерод	0,8	C III 229,6	0,18	0,06	0,04

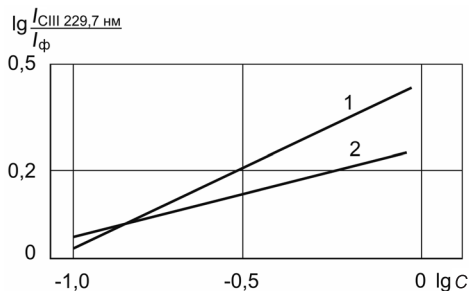


Рис. 7.1. Градуировочные графики определения углерода в сталях при давлении воздуха 0,1 (1) и 750 мм рт. ст. (2)

объемов, образующихся при воздействии единичных лазерных импульсов с энергией $\sim 0,03$ Дж.

Размеры зон поражения при этом составляют по диаметру ~ 100 мкм, по глубине ~ 4 мкм, а масса анализируемого вещества при этом 10^{-3} г. Абсолютный предел обнаружения C и газов при одиночных лазерных импульсах $\sim 10^{-11}$ г. Градуировочные графики представлены на рис. 7.1.

Спектральное определение углерода в сталях на стилоскопе СЛ-11. Углерод относится к трудновозбудимым элементам. Он имеет наиболее чувствительные спектральные линии в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. В видимой области углерод имеет малоинтенсивные искровые линии с высокими потенциалами возбуждения. Концентрацию углерода можно обнаружить с помощью стилоскопа, если произвести несложные изменения в источниках света и подобрать соответствующие условия возбуждения [86].

Основными требованиями для получения интенсивных линий углерода являются:

- 1) создание «жесткого» режима низковольтной искры;
- 2) резкая фокусировка изображения разряда на щель стило-скопа;
- 3) выведение на щель приэлектродной (со стороны пробы) зоны разряда.

В данной методике представлены изменения в электрической и оптической схемах для выполнения вышеуказанных требований.

Для изменения свойств поверхности металла в ряде случаев ее насыщают химическими элементами. К таким элементам можно отнести прежде всего азот, присутствующий в воздухе, а также углерод. Значительный практический интерес представляет также определение в металлах водорода и кислорода.

Используется лазер в моноимпульсном режиме генерации с длиной волны 1,06 мкм. Энергия лазерного импульса составляет 0,03–0,04 Дж, длительность ~ 10 нс, частота следования импульсов 25 Гц. Плотность мощности при резкой фокусировке лазерного излучения на поверхности образца с помощью объектива с фокусным расстоянием 50 мм составляет 10^{10} Вт/см².

Спектры регистрируются фотографически в диапазоне 225–780 нм на дифракционном спектрографе ПГС-2 и монохроматоре в диапазоне 200–260 нм. Для регистрации спектров используется запоминающий осциллограф С 8–12. В исследованиях применялся боразон (нитрид бора), содержащий 56% N, 44% B, оргстекло (60% C, 32% O и 8% H), рубин (47% O и 53% Al), а также чугун (4% C и 93% Fe). Удовлетворительные спектрограммы получены в вакуумной камере при давлении в ней воздуха ~ 5 мм рт. ст.

Расчет пределов обнаружения проводится по формуле

$$C_{\min} = 0,14 CI_{\phi}/I_n, \quad (7.1)$$

где C – концентрация углерода в исследуемом образце; I_n и I_{ϕ} – интенсивность линии и фона возле линии соответственно. Результаты представлены в табл. 7.2.

Таблица 7.2. Спектрально-аналитические данные при количественном определении содержания углерода в сталях

Материал	Элемент	С, %	Спектральная линия, нм	Е, эВ	I_n	I_ϕ	$C_{min}, \%$
Оргстекло	Водород	8	H 656,3	12,1	40	444,0	0,1
Боразон	Азот	56	N II 399,5	21,6	3,9	1,7	3,5
Рубин	Кислород	47	O II 407,5	28,7	3,1	1,4	3,0
Чугун	Углерод	4	C III 229,6	18,1	16	5,5	0,2

Пределы обнаружения элементов в твердых материалах при лазерном спектральном анализе – 0,03 Дж, 10 нс, 25 Гц, давление воздуха – 5 мм рт. ст., время экспозиции – 60 с.

Проведена оценка отношения интенсивности линии С III 229,6 нм и фона в спектрах чугуна, полученных в воздухе при давлении 5 мм рт. ст. и гелия при давлении 580, 55 и 15 мм рт. ст. Данные этих исследований приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3. Результаты спектрального анализа количественного содержания газов в чугуне

Атмосфера	Давление, мм рт. ст.	Чугун, С III 229,6 нм			Рубин, O II 407,5 нм		
		I_n	I_ϕ	$CH_{min}, \%$	I_n	I_ϕ	$CH_{min}, \%$
Гелий	580	1,4	1,5	1,3	1,0	6,0	4,0
	55	1,5	0,5	0,3	3,4	2,3	0,9
	15	1,7	0,6	0,4	3,8	2,0	0,7
Воздух	5	2,0	0,5	0,3	3,00	0,2	0,9

П р и м е ч а н и е. Интенсивность спектральных линий С и О в лазерной плазме в атмосфере Не при пониженном давлении.

Спектральное определение углерода в сталях на переоборудованном стилоскопе СЛ-11 значительно сокращает время анализа (до 15–20 с), обеспечивает экспресс-контроль изготавливаемых деталей и дает заметный экономический эффект.

Определение углерода в углеродистых и среднелегированных сталях. Проведено исследование влияния формы заготовки и материала подставного электрода на результаты спек-

трографического определения углерода в углеродистых и хромистых сталях. В качестве источника возбуждения спектра используется генератор высоковольтной конденсированной искры ИГ-2 (ИГ-3), включенный по сложной схеме в следующем режиме: напряжение в сети 220 В, емкость 0,02 мкФ, индуктивность 0, вспомогательный промежуток 3 мм, сила тока 3,5 А, аналитический промежуток 1 мм. Спектры фотографировались на спектрографе ИСП-28, область спектра 230 нм, освещение трехлинзовое, ширина щели спектрографа 0,015 мм, фотопластинки типа III чувствительностью 5,5 ед. ГОСТа [87].

Влияние формы подставного электрода на наклон градуировочного графика исследовалось для медного электрода, заточенного на полусферу: цилиндр диаметром 1,5 мм, усеченный конус с площадкой 1,5 мм и острие, заточенное под углом при вершине 22–25°. Исследования проводились с 12, 76, 77 комплектами эталонов ВНИИСО и набором образцов типа сталей 20, 20Х, 40, 40Х, У8, ШХ15 и др., тщательно проанализированных в химических лабораториях. На рис. 7.2 представлены результаты исследований.

Присутствие в сплаве карбидообразующих элементов (хрома, молибдена, вольфрама) влияет на поступление углерода в разрядный промежуток (229,69 нм).

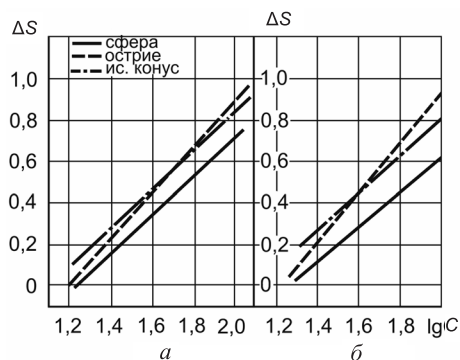


Рис. 7.2. Влияние формы подставного электрода на наклон градуировочного графика для углеродистых (а) и хромистых (б) сталей

Кривые обыскривания, построенные для разных форм подставных электродов и сталей разного состава, показали, что для подставного электрода, заточенного на острие, время предварительного обыскривания минимально (20 с) и не зависит от концентрации углерода в образце. При этом возрастают абсолютная интенсивность линии железа и наклон градуировочного графика.

Применение подставного электрода, заточенного на острие, позволяет получить локализованный на малой площади разряд большой мощности. На образце получается лунка диаметром менее 1 мм и глубиной 0,3–0,5 мм с оплавленной поверхностью. Объемное разрушение зерен позволяет уменьшить избирательность поступления вещества в разрядный промежуток, увеличить диффузию определяемого элемента к поверхности, уменьшить, а в некоторых случаях и подавить влияние структуры и состава образца на результаты анализа. В результате локализации факел направляется вдоль канала разряда. Отсутствие блуждания факела повышает точность определения углерода.

Для изучения влияния материала подставных электродов использовались электроды из меди, магния, вольфрама. Все типы электродов затачивались на конус с углом при вершине 22–25°.

Наибольшая концентрационная чувствительность для углеродистых и среднелегированных сталей получается при медном подставном электроде, наименьшая – при вольфрамовом. Средняя квадратичная погрешность определения углерода для медного, магниевых и вольфрамовых электродов равна соответственно 2,5; 2,8; 6,0% (рис. 7.3).

Наличие в сплаве 1,5% хрома не влияет на определение углерода при концентрации его в сплаве менее 0,8%. При концентрации углерода более 0,8% присутствие хрома иногда занижает результаты определения углерода. Сопоставление результатов спектрографического и химического определений углерода для 200 контрольных образцов показало, что среднее абсолютное расхождение концентраций составляет 0,02%.

Рекомендуемая методика позволяет проводить анализ сталей на углерод, марганец, никель, хром, кремний по одной спектрограмме.

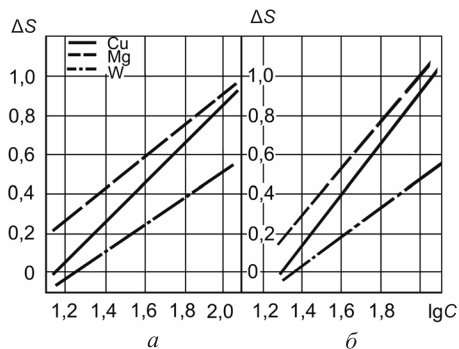


Рис. 7.3. Влияние материала подставного электрода на наклон градуировочного графика для углеродистых (а) и хромистых (б) сталей

Атомно-эмиссионное определение элементного состава включений в сплавах. Качество сталей и сплавов во многом определяется составом, количеством и крупностью присутствующих в них включений. Поэтому в современных технологиях получения сплавов с высокими служебными характеристиками большое внимание уделяется контролю включений. Для установления их элементного состава представляется целесообразным применять атомно-эмиссионный анализ как один из наиболее распространенных экспресс-методов [88].

Для локализации разряда на отдельном анализируемом включении используются игольчатые противоэлектроды, ограничивающие шайбы, однако при этом не обеспечивается достаточная локальность.

В начальный период воздействия разряда на металлическую пробу происходит разрушение включений и границ зерен. Установлено, что при воздействии разряда мощной низковольтной искры включения разрушаются без оплавления матрицы, т. е. наблюдается их избирательная эрозия. С учетом этого разработан атомно-эмиссионный метод определения состава включений без локализации разряда. В качестве веществ, моделирующих включения, использовались технически чистые порошки нитридов AlN, TiN, ZrN, VN; карбидов NbC, VC, TiC, W₂C;

окислов Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , WO_3 , Nb_2O_5 , а в качестве материала матрицы в модельных образцах – в основном медь.

Модельные образцы подвергали воздействию разрядов высоковольтной конденсированной искры, униполярной мощной низковольтной искры при включении пробы катодом и дуги переменного тока.

В результате изучения были установлены общие для исследованных разрядов закономерности:

1) если частицы или включения выступают над рабочей поверхностью пробы, происходит разрушение всех выступов независимо от физических свойств их материала;

2) если включения расположены в плоскости шлифа, интенсивной эрозии по всей поверхности подвергаются те из них, которые обладают меньшей по сравнению с матрицей работой выхода электрона; при большей работе выхода матрицы вовсе не разрушаются либо происходит эрозия включений по границе с металлом;

3) на месте мелких включений (< 20 мкм) обнаруживаются лишь следы вещества включений; крупные включения разрушаются разрядом частично.

Поскольку в данном методе в отличие от спектрального микроанализа отсутствует принудительная локализация разряда на отдельном анализируемом включении, информация об элементном составе включений оказывается усредненной по площади эрозионного пятна (~ 10 мм²), что обеспечивает представительность получаемых данных.

Если определяемый элемент сосредоточен только во включениях, предлагаемый метод позволяет получить количественные данные об общем его содержании в пробе. Если в металле неметаллические включения представляют собой, например, различные окислы, предлагаемый метод позволяет установить количественно содержание каждого оксида.

Таким образом, на основании комплексного исследования эрозии модельных образцов наиболее распространенными в атомно-эмиссионном анализе типами разряда установлены общие закономерности избирательной эрозии металлической пробы. На

основании выявленных закономерностей предложен атомно-эмиссионный метод определения состава включений без их выделения из пробы и без принудительной локализации разряда на отдельном анализируемом включении.

7.2. Биология, медицина

В биологии и медицине большое внимание уделяется изучению биологической роли микроэлементов в организмах животных и человека. В состав живых организмов входят в той или иной пропорции почти все существующие в природе элементы. Каждый из них выполняет определенную роль в сложнейших процессах.

В связи с этим для контроля количественного содержания микроэлементов в биологических пробах (цельная кровь, плазма, сыворотка, моча, слюна, зубной «дектан», костная ткань, волосы) и других весьма перспективно применять методы эмиссионного спектрального микроанализа. В этом случае используется незначительный объем крови и других биологических продуктов, необходимых для микроанализа. Для быстрого определения содержания микроэлементов в биологических материалах перспективным является совместное использование спектрального микроанализа и способов концентрирования микроэлементов экстрагированием, соосаждением и т. п.

Методики спектрального анализа позволяют определить практически все элементы, присутствующие в биологических объектах [89].

Применение эмиссионного спектрального анализа при почечной недостаточности. Методом количественного эмиссионного спектрального анализа изучена динамика содержания Si, P, Mg, Ca, Al, V, Fe, Cu, Ti, Co, Ni в эритроцитах, плазме и моче кроликов при острой почечной недостаточности. Пробы в количестве 0,2 мл помещают в кратер угольного электрода размерами $3,9 \times 4,0$ мм и высушивают до постоянного веса. Из каждой пробы снаряжают 10 электродов. Спектры возбуждаются в дуге

переменного тока. Режим сжигания: 30 с – 2,5 А; 10 с – 4,5; 20 с – 7 А. Регистрация спектров производилась на спектрографических пластинках типа П на спектрографе ИСП-28 при ширине щели 0,009 мм. Для освещения щели используется трехлинзовая система конденсоров с дополнительным конденсором F-75 мм, помещенным в 12 см от щели. Плотность почернений аналитических линий измеряется на микрофотометре МФ-2, элементом сравнения служит фон.

Полученные данные позволили выявить нарушения содержания указанных выше элементов, а также установить определенные периоды в течение нарушений минерального обмена при почечной недостаточности [90].

Спектрографическое определение меди, цинка в крови больных туберкулезом легких. Изучено содержание в цельной крови больных туберкулезом легких меди и цинка – элементов, участвующих в обмене веществ, тканевом дыхании и окислительно-восстановительных процессах. Минерализованная кровь (10 мм) растворялась в 1 мл буферного раствора и с помощью градуировочной пастеровской пипетки равномерно вводилась в верхний полый угольный электрод. Просачиваясь через тонкое дно с отверстием 0,1 мм в центре, раствор поступал в облако разряда [91].

Исследования проводились на спектрографе ИСП-28 при ширине щели 0,01 мм с искровым генератором ИГ-3 при следующих условиях: напряжение 220 В, сила тока 4,5 А, емкость 0,05 мкФ, индуктивность 0,01 мГн, аналитический промежуток 2 мм, щель спектрографа освещалась однолинзовым конденсором $F = 75$ мм. Спектры фотографировались на спектральных фотопластинках типа III, время экспозиции 4 мин. Определение элементов велось по аналитическим парам: медь 224,7 нм – молибден 226,97 нм. Градуировочные графики строились в координатах логарифм концентрация–разность почернений. Относительная ошибка составляет для цинка 5%, для меди 7%.

Содержание меди и цинка в крови больного туберкулезом легких в зависимости от клинической формы представлено в табл. 7.4.

Таблица 7.4. Данные спектрального анализа, количественного содержания меди и цинка при клинической форме туберкулеза

Клиническая форма туберкулеза	Число обследованных	Среднее содержание микроэлементов, мас.%			
		меди	достоверность	цинка	достоверность
Здоровые (контрольная группа)	25	3,9 ± 96,5	–	23,1 ± 633,6	–
Очаговый в фазе уплотнения	18	5,02 ± 94,5	0,500	24,4 ± 506,6	0,001
Очаговый в фазе инфильтрации и распада	56	4,8 ± 133,5	0,001	23,4 ± 676,1	0,200
Инфильтративно-пневмонический	38	8,5 ± 142,1	0,001	39,4 ± 709,2	0,100
Гематогенно-диссеминированный	27	12,7 ± 149,4	0,001	48,8 ± 761,4	0,020
Фиброзно-каверзный	18	19,0 ± 168,7	0,01	68,4 ± 969,9	0,001

Приведенные данные позволяют считать, что содержание меди и в меньшей мере цинка пропорционально степени активности процесса. Кроме того, содержание меди и цинка в крови больных туберкулезом зависит от интоксикации, давности заболевания и эффективности противотуберкулезной терапии.

Изучение концентрации микроэлементов в крови больных является одним из дополнительных биологических тестов определения активности ранних форм туберкулеза и в общем комплексе клинико-биологического обследования.

Исследование изменения содержания микроэлементов в крови собак после резекции селезенки и спленэктомии. В последние годы значительно возрос интерес к изучению микроэлементного обмена в организме человека [92].

В настоящей работе рассмотрен вопрос о влиянии селезенки на обмен микроэлементов в организме животных. Придавая существенное значение многосторонним связям селезенки с различными органами и системами, можно предположить, что после спленэктомии нарушается обмен микроэлементов. В связи с этим для обоснования преимуществ сберегательной хирургии селезенки перед спленэктомией была поставлена задача изучить содержание фосфора, железа, магния, алюминия и меди в крови собак после полного удаления селезенки и после ее резекции.

Динамика содержания микроэлементов в крови животных изучалась до операции и на 5, 10, 20, 30 и 60-й день после нее. Определение микроэлементов производилось фотографическим спектральным методом из растворов. Эталоны для анализа готовили путем растворения соответствующих металлов, окислов или солей.

Для проведения анализа образцы озолялись в муфельной печи при температуре 400–500 °С в течение 6 ч. Полученная зола растворялась при подогревании в буферном растворе (200 мл HCl, 300 мл NiCl₂ на 1 л дистиллированной воды, Ni служил внутренним стандартом). Затем по одной капле раствора каждого эталона и образца наносилось на торец предварительно заточенного и обожженного угольного электрода и высушивалось. Испарение сухих остатков производилось в дуге переменного тока при силе тока 10 А в течение 10 с.

Результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что полное удаление селезенки в отличие от ее частичного сохранения сопровождается более выраженным нарушением обмена микроэлементов.

7.3. Криминалистика

Возможность определения микроспектральным способом состава небольших количеств вещества (порядка 10⁻⁹ мг) привлекает внимание специалистов, занимающихся судебными экспертизами.

Судебные эксперты отмечают, что достоинствами этого анализа является то, что в большинстве случаев объект исследования сохраняется и остается без видимых следов разрушения, а также возможность брать анализы следов веществ самими работниками следствия на месте происшествий.

В этой области применения спектрального микроанализа объектами исследования могут быть различного рода следы металлов, сплавов и других материалов (краски, лаки, стекла, камни), оставленные на различных предметах, в том числе на частях одежды.

Могут анализироваться небольшие частички керамики, обломки и осколки металлов, щепки различных древесных материалов и др. С помощью микроанализа определялся состав оставшихся частичек металла на поврежденных костях при огнестрельных ранах, следов от действия тупыми и рубящими предметами и т. п. В задачу этих исследований входит сличение состава следов с исходным составом. Идентификация может быть как по основным компонентам, так и по примесям. Таким способом можно установить наличие в пробе золота по следам потертостей на одежде и на других бытовых предметах, по остаткам краски определить их состав и наличие в них тех или других примесей.

Метод безэталонного количественного эмиссионного спектрального анализа (ЭСА) в криминалистической, судебно-экспертной и судебно-медицинской практике. Основным количественным методом в прикладной эмиссионной спектроскопии является традиционный метод трех эталонов, который прост в исполнении, надежен и обладает достаточно высокой точностью. Однако в ряде случаев он имеет довольно серьезные ограничения в использовании (например, если нет стандартных образцов, а подбор соответствующих, близких по составу эталонов в процессе исследований в этих условиях невозможен).

В качестве одного из возможных решений проблемы использования количественного ЭСА в криминалистических лабораториях различных ведомств может быть предложен универсальный и надежный безэталонный метод и разработанные на его основе частные безэталонные методики ЭСА экспертных объектов неорганической и органической природы [93].

Сущность любого безэталонного метода количественного ЭСА заключается в предварительном установлении зависимости величины аналитического сигнала (разности почернений аналитических линий) от концентрации элемента C (точнее $\lg C$). Причем эта зависимость в виде какого-либо аналитического параметра должна оставаться постоянной от анализа к анализу в любой лаборатории и не должна обуславливаться сенситометрическими свойствами фотопластинки. Установленная зависимость

в виде постоянного аналитического параметра в дальнейшем может использоваться в любой лаборатории при анализе применения стандартных образцов.

В основу данного безэталоного количественного ЭСА положен метод трех линий. По этому методу используются три спектральные линии: одна из них принадлежит определенному элементу с почернением S , две другие – элементу сравнения с почернениями S_1, S_2 ($S_1 > S_2$) (рис. 7.4).

При выполнении безэталоного спектрального анализа предполагается, что выполняются все основные предпосылки количественного спектрографического анализа.

С помощью стандартных образцов при определенных условиях анализа строят два градуировочных графика, которые пересекают ось концентрации в точках $\lg C_1^*$ и $\lg C_2^*$, соответствующих нулевым значениям разностей почернений $\Delta S_1 = 0$ и $\Delta S_2 = 0$ соответственно, где ΔS_1 – разность почернений линии определяемого элемента и 1-й (более интенсивной) линии сравнения, т. е. $\Delta S_1 = S - S_1$ где ΔS_1 – разность почернений той же линии определяемого элемента и 2-й (менее интенсивной) линии сравнения, т. е. $\Delta S_2 = S - S_2$.

Опыт показывает, что положение точек пересечения двух градуировочных графиков с осью концентрации практически сохраняется постоянным и не зависит от индивидуальных сен-

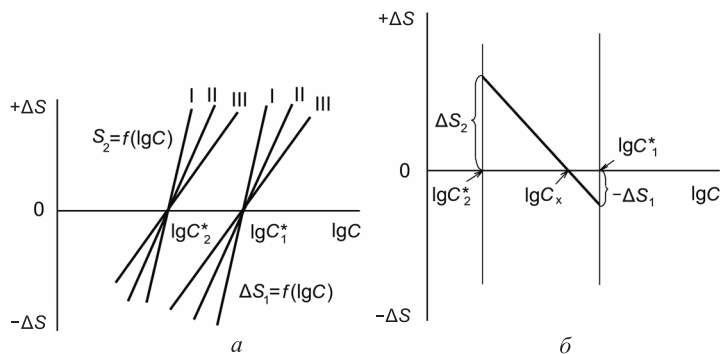


Рис. 7.4. Серия градуировочных графиков (I–III) для двух пар аналитических линий (а) и график-номограмма для расчета неизвестной концентрации (б)

ситометрических свойств фотопластинки (контрастности, инерции). Усредненные значения $\lg C_1^*$, $\lg C_2^*$, ($C_1^* > C_2^*$), полученные по нескольким фотопластинкам (т. е. так называемые критические концентрации), являются постоянными аналитическими параметрами безэталонного метода, которые могут быть использованы в любой лаборатории при проведении рядовых анализов без применения стандартных образцов.

Концентрацию определенного элемента C_x рассчитывают по формуле, полученной из известных аналитических зависимостей:

$$\lg I / I_1 = \lg a_1 + b \lg C_x, \quad (7.2)$$

$$\lg I / I_2 = \lg a_2 + b \lg C_x, \quad (7.3)$$

$$\Delta S_1 = \gamma \lg I / I_1, \quad (7.4)$$

$$\Delta S_2 = \gamma \lg I / I_2. \quad (7.5)$$

Тогда

$$\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = \frac{\lg I / I_1}{\lg I / I_2} = \frac{\lg a_1 + b \lg C_x}{\lg a_2 + b \lg C_x}. \quad (7.6)$$

Значения постоянных коэффициентов a_1 и a_2 находят из граничных условий

$$\Delta S_1 = \lg a_1 + b \lg C_1^* = 0, \quad (7.7)$$

$$\Delta S_2 = \lg a_2 + b \lg C_2^* = 0. \quad (7.8)$$

После подстановки их в формулу (7.6) и соответствующих преобразований получают расчетную формулу

$$\lg C_x = \frac{\Delta S_2 \lg C_1^* - \Delta S_1 \lg C_2^*}{\Delta S_2 - \Delta S_1}. \quad (7.9)$$

Концентрацию определяемого элемента можно также рассчитать с помощью графика-номограммы (рис. 7.4, б).

Из подобия треугольников $\Delta S_2 - \lg C_2^* - \lg C_x$, $\Delta S_1 - \lg C_1^* - \lg C_x$ следует

$$\frac{-\Delta S_1}{\lg C_1^* - \lg C_x} = \frac{\Delta S_2}{\lg C_x - \lg C_2^*}, \quad (7.10)$$

откуда получают основную расчетную формулу (7.9) для нахождения концентрации определяемого элемента.

Универсальность метода позволяет распространить его практически на любые объекты экспертных исследований, включая материалы неорганической и органической природы многокомпонентного состава в широком интервале концентраций.

Методика рассчитана на применение стандартной аппаратуры, имеющейся в большинстве спектральных лабораторий, и проста в выполнении. Она используется во многих криминалистических лабораториях различных ведомств, а также в ряде отраслевых институтов и заводов. Ее применение обеспечивает возможность накопления банков данных о составе наиболее часто встречающихся объектов и создания автоматизированных информационно-поисковых систем, что особенно важно в судебно-экспертной практике.

7.4. Почва, вода, удобрения

Атомно-эмиссионный спектральный анализ почвы. Защита объектов окружающей среды (воздуха, воды, почвы, растений) от влияния техногенных факторов требует постоянного проведения экспресс-анализа. Для обзорного многоэлементного анализа незаменимым остается атомно-эмиссионный спектральный метод [94].

Предлагается методика спектрального анализа почвы, обеспечивающая одновременное определение различных по действию на организм человека элементов (Li, Ba, Sr, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Pb, Bi, Mo, V, Ce, Ga, Y, Nb, Sn, Cd), биологически активных (Co, Cu, Zn, Mo), токсичных (Pb, Bi, Ba, Cd) и других (Ni, Cr, V, Zr). Оптимизированы условия подготовки проб и использования довольно простой аппаратуры. Источником возбуждения спектров служит дуга переменного тока (генератор типа ИВС-28). Пробы испаряются из кратеров графитовых электродов. Спек-

тры получены на спектрографе ДФС-8 (решетка – 600 штр/мм) с трехлинзовой системой освещения щели и с приспособлением для автоматического перемещения кассеты. Установлено, что для почв состав основных компонентов градуировочного образца (ГО) может быть представлен смесью следующих веществ, мас. %: SiO_2 – 70; Al_2O_3 – 13; Fe_2O_3 – 5,0; CaO – 2,5; MgO – 1,5; KH_2PO_4 – 1,5; Na_2CO_3 – 5,12; K_2CO_3 – 2,5; TiO_2 – 0,8; MnO_2 – 0,08. Для приготовления основы ГО исходные окислы и соли перемешиваются во фторопластовой шаровой мельнице в течение 6 ч. Затем полученную гомогенную смесь прокаливают в кварцевых тиглях в течение 8 ч при температуре 950 °С. Комплект ГО с содержанием определяемых элементов в диапазоне 10^{-1} – 10^{-5} мас. % готовится последовательным разбавлением основной головной ГО, в который было введено по 1 мас. % всех металлов в виде окислов.

Прокаливание почвы проводится при температуре 450, 550, 950 и 1200 °С в течение 2–10 ч.

На рис. 7.5 приведены кривые испарения основных компонентов (Mg, Fe) и примесей, обладающих разными термохими-

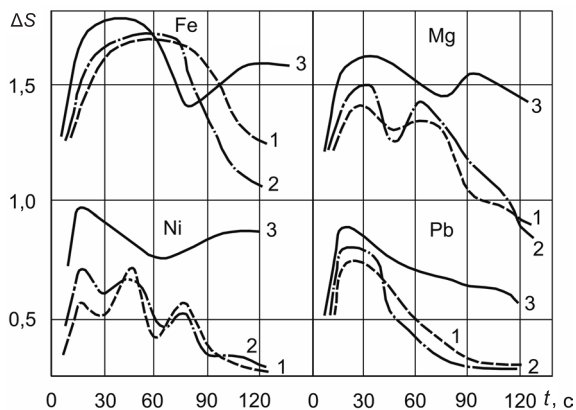


Рис. 7.5 Изменение почернений S спектральных линий Fe I 259,9; Ni I 305,0; Mg I 277,9; Pb I 283,3 нм от времени испарения почвы t в дуговой разряд: 1 – для ГО, прокаленных при 950 °С; 2, 3 – для почв, прокаленных при 550 и 950 °С соответственно

ческими свойствами (Ni, Pb). Видно, что характер испарения ГО и почвы аналогичен.

Для выполнения анализа в кратеры нижних электродов помещается по 50 мг почвы (или ГО), в каналы верхних плотно набиваются те же пробы. Кратеры нижних электродов имели внутренний диаметр 4,5 мм и глубину 4,0 мм. Каналы верхних электродов имели глубину 5,0 мм и диаметр 1,8 мм. Условия съемки спектрограмм: сила тока дуги 16 А, дуговой промежуток 2 мм, время экспозиции 75 с.

В качестве примера методика использовалась для анализа почв в зоне, подверженной техногенному воздействию, и в загородной зоне. Получены достоверные результаты количественного определения указанных элементов.

Спектральный анализ глин. Одними из распространенных видов промышленного сырья являются глинистые породы. Определение химического состава глин проводится в основном химическими методами. Спектральный же анализ глин, как и других непроводящих материалов, связан с определенными трудностями, главная из которых состоит в подборе эталонных образцов, соответствующих химическому и минералогическому составу анализируемых проб. Предлагается метод анализа глин из раствора с использованием искрового источника возбуждения спектра [95].

Проба (1 г) разлагается сплавлением с шестикратным количеством плавня (Na_2CO_3 , или $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, или др.) в муфельной печи или на газовой горелке. Сплав растворяется, SiO_2 отфильтровывается и определяется весовым методом, а полученный фильтрат (1 г пробы в 100 мл раствора) используется для установления Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 спектральным способом. Определение двуокиси кремния проводится химическим способом из-за высокой концентрации его в пробе. Щелочные элементы K_2O и Na_2O находятся пламенно-фотометрическим методом.

Эталоны готовятся растворением солей или чистых металлов (алюминия, железа, кальция, магния и титана). В эталонные растворы вводится такое же количество плавня, как и в филь-

трат. К 100 мл эталонного и анализируемого растворов добавляется по 100 мл 1%-ного раствора $MnCl_2$ и 2%-ного раствора $K_2Cr_2O_7$, взятых в качестве внутреннего стандарта.

Спектры растворов фотографируются на спектрографе средней дисперсии. Освещение щели спектрографа трехлинзовое, ширина щели спектрографа 0,017–0,020 мм. Для того чтобы по одной спектрограмме можно было определить все компоненты, спектры фотографируются с двухступенчатым ослабителем. Подача раствора в разрядный промежуток осуществляется с помощью фульгуратора; электроды угольные, заточенные на усеченный конус с диаметром площадки при вершине 1,5–2,0 мм. Источник света – высоковольтная конденсированная искра от генератора ИГ-2 или ИГ-3, включенного по сложной схеме. Вспомогательный промежуток 3 мм, аналитический промежуток 2,5 мм. Время обыскривания 30 с, время экспозиции 20–40 с.

Для определения компонентов используются следующие пары линий: Al I 308 – Cr I 301,5 нм; Fe I 259,9 – Mn II – 267,7 нм (или Fe I 259,9 – Mn II 259,3 нм); Mg II 279,1 – Cr II 276,7 нм; Ca II 315,9 – Cr I 301,7 нм; Ti II 334,9 – Cr II 336,8 нм.

Определение проводится по методу трех эталонов. Градуировочные графики прямолинейны и строятся в координатах $\Delta S - \lg C$. Коэффициент вариации составляет 3–6%.

Спектральный метод определения микропримесей в природных водах. Одной из основных проблем охраны окружающей среды является сохранение запасов природных вод. Поэтому исследования состава природных и сточных вод являются актуальными.

В настоящее время аналитическая химия располагает достаточным количеством методов концентрирования; в частности, весьма перспективным является метод ионообменной хроматографии, который используется для одновременного концентрирования микропримесей бериллия, бора, стронция, цинка, кадмия, хрома, бария в природных водах [96].

Спектральный анализ концентрата проводится с использованием эталонов, приготовленных из индивидуальных стандартных растворов солей этих элементов. При приготовлении

стандартного раствора бора используется борная кислота. Эталонные растворы готовятся непосредственно перед анализом путем смешивания определенных количеств исходных индивидуальных стандартных растворов. В приготовленные смеси в качестве внутреннего стандарта вводятся равные количества никеля в виде водного раствора соли $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Объем эталонных растворов составляет 10 мл.

Для стабилизации условий испарения пробы и возбуждения спектров используется буферная смесь – раствор хлоридов кальция, магния и натрия с концентрацией каждого из элементов в растворе 1 мг/мл. При определении бора дополнительно применяется в качестве носителя соединение меди $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Растворы наносятся на нижние электроды. Спектры возбуждаются в дуге переменного тока (генератор ДГ-2 или ИВС-28). Аналитический промежуток 2 мм. Регистрация спектров проводится на спектрограмме ДФС-8-3 или ИСП-30 до полного испарения пробы. Используемые аналитические линии (нм) приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5. Рекомендуемые пары спектральных линий для контроля количественного содержания микропримесей

ДФС-8-3	ИСП-30
Ba II 455,40 – Ni I 464,87	Ba II 493,41 – Ni I 337,42
Sr I 460,73 – Ni I 464,87	Sr I 460,73 – Ni I 300,36
Cd I 326,11 – Ni I 336,58	Cd I 326,11 – Ni I 301,20
Zn I 334,59 – Ni I 336,58	Zn I 334,59 – Ni I 337,42
Cr I 427,48 – Ni I 432,56	Cr I 425,43 – Ni I 300,36
B I 249,68 – Ni I 336,58	
Be I 332,13 – Ni I 336,58	

Относительная ошибка анализа при трех параллельных определениях не превышает 25–30 отн. %.

Применение эмиссионного спектрального анализа для определения микроэлементов в растениях и осадках сточных вод. Значительным резервом органических удобрений могут служить полученные на очистных сооружениях осадки сточных вод, выход которых составляет 0,5–1,0 % от объема очищаемых

вод. Осадки должны соответствовать предъявляемым к ним природоохранным требованиям. Согласно последним, в применяемых в качестве удобрений осадках должно быть невысоким содержание многих микроэлементов, особенно тяжелых металлов (Pb, Hg и др.) [97].

При внесении в почву осадков сточных вод необходимо постоянно контролировать содержание микроэлементов в осадках, почве, растениях. Для решения указанной задачи целесообразно использовать методы атомного эмиссионного микроспектрального анализа. Осадки и растения озоляются в муфельной печи при температуре 550–600 °С. Зола помещается в кратер угольного электрода и испаряется в дуге переменного тока силой 12–13 А в течение 60 с. В исследованиях использовался дуговой генератор ДГ-2, спектрограф СТЭ-1, микрофотометр МФ-4 и стандартные образцы, близкие по составу анализируемым. Коэффициент вариации определения концентрации составлял 10–15%.

Несмотря на то что содержание микроэлементов в растениях еще не превышает уровней предельно допустимых концентраций, необходимо дальнейшее изучение динамики этих элементов в системе удобрение–почва–растение. В случае ежегодного внесения в качестве удобрения осадков сточных вод в почве возможно накопление микроэлементов, что впоследствии приводит к нежелательному увеличению их в растениях. Поэтому уже сейчас следует искать пути нейтрализации этого негативного явления.

Наблюдаются значительные колебания концентрации ряда исследуемых микроэлементов (Zn, Mn, Cu). Чувствительность определения микроэлементов составляла (мкг/л): Cu – 0,4; Ni – 0,4; Co – 1,0; Mo – 1,0; Mn – 0,4; Zn – 1,5.

Использование эмиссионного спектрального анализа в агрохимических исследованиях. Повышение урожайности кормовых и злаковых культур при добавлении в почву микроудобрений может служить одним из важных практических приемов в деле решения продовольственной проблемы. Однако в отдельных случаях микроудобрения могут быть вредны вследствие усвоения растениями тяжелых металлов сверх предельно

допустимых концентраций. Поэтому задача регулирования поступления микроэлементов в системе почва–удобрение–растение–вода является весьма актуальной [98, 99].

С целью повышения информации о содержании и миграции микроэлементов в системе целесообразно использовать эмиссионный и атомно-абсорбционный спектральный методы. В эмиссионном варианте метода применяется дифракционный спектрограф ДФС-13 (решетка 600 штр/мм), позволяющий получать информацию о 8–10 микроэлементах с точностью 5–15%. Эталонами при определении микроэлементов в почвах, растениях и удобрениях служат искусственные смеси солей и окислов химических элементов, имитирующие по составу анализируемые объекты.

При разработке рациональной системы применения микроудобрений обязательным является учет поступления микроэлементов с органическими и минеральными удобрениями. Получены данные по содержанию в органических удобрениях В, Сu, Мn, Со, Мо, Ni, V, Sr, Cr. Отмечается значительное содержание В, Мn, Sr (В – 33–56 мг/кг, Мn – 580–2500, Sr – 2200 мг/кг) в фосфорных удобрениях.

Известковые удобрения содержат небольшое количество физиологически важных для растений микроэлементов (В, Сu, Со, Мn), однако концентрация в них Ni в 2 раза, а Sr в 20 раз выше кларковых содержаний. Исследовались растительные образцы. Образцы растений после предварительной сушки озоляются при температуре 450 °С.

Экспериментальные данные показали, что применение марганцевых и борных удобрений не оказывает существенного влияния на изменение содержания микроэлементов в растениях. Однако удобрения, содержащие медь и особенно кобальт и молибден, способствуют значительному увеличению концентрации микроэлементов в растениях. Отмечено увеличение содержания свинца в зерне и соломе ячменя, выращиваемого в черте города, по сравнению с ячменем, выращиваемым за пределами пригородной зоны.

Определение цинка в различных сельскохозяйственных культурах связано с определенными трудностями ввиду малого его содержания и матричного влияния других элементов, прежде всего кальция.

7.5. Масла, стекла

Диагностика износа деталей дизеля тепловоза по данным спектрального анализа смазочного масла с помощью стилоскопа. В двигателях внутреннего сгорания во время работы происходят сложные процессы взаимодействия смазочного масла с трущимися деталями, продуктами сгорания и активными химическими соединениями. При периодическом анализе масел по повышению концентраций железа олова, свинца меди, алюминия и кремния можно установить состояние трущихся узлов дизеля и начальный период повреждения [100].

Оценка состояния двигателя без разборки, основанная на определении концентрации продуктов износа в масле, является косвенным методом. Для его применения необходимо исследование динамики накопления примесей в масле с учетом условий эксплуатации, периодичности ремонтов и требований теории надежности машин.

Для определения концентрации продуктов износа в масле используется стилоскоп СЛ-10 и генератор ПС-39. Проба озоленного масла сжигается в дуге переменного тока. Показано, что время выгорания определяемых элементов не зависит от длины аналитического промежутка. Рекомендуется использовать аналитический промежуток длиной 1,5 мм.

Для стабилизации дугового разряда в каждый эталон, а также в исследуемое масло добавляется 0,5 мл олеата бария. Эталоны и проба озоляются в одинаковых условиях.

Обеззоленный бумажный фильтр опускают в тигель с навеской масла. После того как фитиль пропитается маслом, его поджигают. После сжигания пробы тигель с углистым остатком переносят в муфельную печь, нагретую до 600–650 °С, и выдерживают при этой температуре в течение 2,0–2,5 ч до полного озоления остатка.

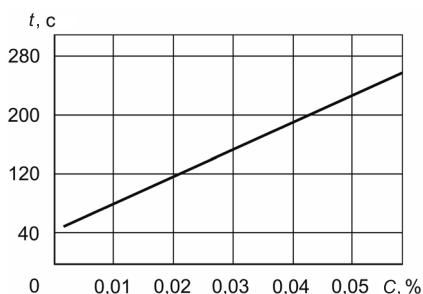


Рис. 7.6. Градуировочный график для определения железа в дизельном масле

Для проведения анализа используется 1 мг золы. Применяются стандартные угольные электроды. Верхний электрод затачивается на «усеченный конус»; нижний – на «стакан» диаметром 3 мм и глубиной 2 мм с толщиной стенок 0,6 мм.

В смазочном масле дизелей тепловозов железа содержится больше всего. На рис. 7.6 представлен градуировочный график для определения железа в дизельном масле, построенный на основании зависимости продолжительности свечения линии железа от его концентрации.

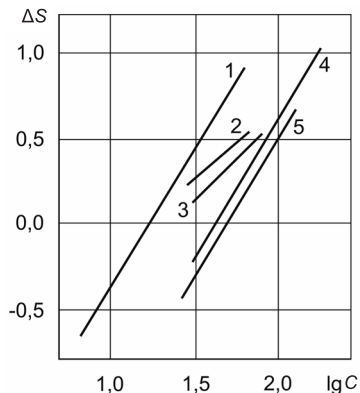
Наибольшая концентрационная чувствительность железа была достигнута при силе тока 5 А. Точность анализа оценивалась по воспроизводимости десятикратного определения железа в эталоне с его содержанием 0,03%.

Лазерный спектральный анализ стекол сложного состава. Показана возможность количественного эмиссионного спектрального анализа стекол сложного состава с применением в качестве источников света лазеров без дополнительного использования электрических разрядов. Исследовались стекла, в состав которых входили окислы лантана и неодима в интервале концентрации от десятых долей до десятков процентов, а также стекла, содержащие окислы эрбия, иттербия, празеодима и церия [101].

В работе использовался лазер на алюмоиттриевом гранате, генерирующий на длине волны 1,06 мкм в моноимпульсном режиме, с длительностью импульса, равной примерно 10 нс, энергией около 0,04 Дж и частотой следования импульсов 25 или 50 Гц.

В течение времени экспозиции 20 с для частоты следования импульсов 25 Гц на поверхности исследуемых стекол возникают конические лунки диаметром 150–200 мкм и глубиной 250–

Рис. 7.7. Градуировочные графики для определения неодима (1), кремния (2, 4) и алюминия (3, 5) в лантан-неодим-алюминиевых силикатных (1–3) и неодим-алюминий-силикатных (4, 5) стеклах. Аналитические пары линий: Nd II 404,1 – La II 402,6 нм (1); Si I 288,1 – La II 288,5 (2); Al I 308,2 – La II 310,5 (3); Si I 288,1 – Nd II 406,1 (4); Al I 308,2 – Nd II 406,1 нм (5)



300 мкм. Вокруг лунок появляется слой оплавленного стекла диаметром 400–600 мкм.

В процессе воздействия лазерного излучения на поверхность стекол возникало облако плазмы высотой порядка 2 мм, спектры которого регистрировались на фотопластинках типа II с использованием спектрографа средней дисперсии. Ширина щели спектрографа равна 20 мкм, расстояние от облака плазмы до щели 80 мм. Фотообработка и фотометрирование пластинок стандартные.

Для количественного определения состава стекол используются стекла с однородным распределением элементов. В качестве примера на рис. 7.7 представлены градуировочные графики для определения неодима, алюминия, кремния и лантана в стеклах. Среднее стандартное отклонение составило при этом для редкоземельных элементов 0,05, а для алюминия и кремния – 0,08.

Лазерный метод позволяет анализировать стекла без их существенной подготовки и использовать стандартное спектрографическое оборудование. Указанный частотный лазерный режим испаряет стекла, кристаллы, керамику, металлы, минералы, сплавы, а также стеклоэмали.

7.6. Техника безопасности при проведении эмиссионного спектрального анализа

Источники света для спектрального анализа (высоковольтные электрические генераторы, мощные излучатели ультрафиолетового света, источники вредных паров металлов)

представляют определенную угрозу для здоровья персонала лаборатории.

Во избежание несчастных случаев от воздействия высокого напряжения все источники света должны быть заземлены, соблюдая тестированные требования техники безопасности. Категорически запрещено в качестве заземления использовать трубы водопроводной и отопительной систем. Возле каждого спектрального генератора должен находиться резиновый коврик.

Другую опасность для здоровья человека представляет ультрафиолетовое излучение от дуговых и искровых источников света, которое приводит к тяжелым ожогам сетчатки глаз. Дуга в этом отношении менее опасна, так как человек обычно отворачивается от ее света, тогда как свечение искры в первые моменты времени не вызывает неприятных ощущений и лишь через несколько часов после прямого действия излучения на глаза человек ощущает резкую боль и жжение. В современных приборах все штативы помещены в светонепроницаемые корпуса, снабженные электроблокировкой, поэтому опасность снижена до минимума. Тем не менее не следует заглядывать в штатив со стороны спектрального прибора.

Во время работы газоразрядных источников в воздухе образуются озон, окислы азота, в воздух попадают пары металлов, некоторые из которых могут вызвать тяжелые отравления (ртуть, таллий, бериллий, цинк, свинец). Поэтому в спектральной лаборатории необходима надежная вентиляционная система. Желательно, чтобы от каждого штатива был свой отсос.

В последнее время в качестве источников света используется лазерное излучение. Оно также опасно для глаз. Даже при наличии средств защиты от излучения необходимо применять при работе защитные очки. Смену электродов проводить не сразу после выключения источника света а с некоторой задержкой. Приспособления для формообразования торцов электродов должны иметь пылеотсасывающие устройства со сборниками пыли.

В спектральной лаборатории всегда должны быть в исправном состоянии огнетушитель и другие противопожарные средства. При выполнении измерений необходимо руководствоваться

требованиями техники электробезопасности по ГОСТ 12.2.003, ГОСТ 12.2.002, пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004, технических описаний на используемое оборудование.

При работе с источниками возбуждения спектров необходимо строго соблюдать правила техники безопасности для высоковольтных установок и спектральных источников света в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.003.

При работе с химическими реактивами следует руководствоваться требованиями химической безопасности по ГОСТ 12.1.007. Особую осторожность нужно проявлять при работе с реагентами по VI классу опасности (Hg, As, Pb, Cd, Zn, Ba), кислотами (серной, соляной, азотной), которые относятся ко II классу опасности. Кроме этих стандартов можно рекомендовать издания [9–11].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Непокойчицкий, А. Г.** Исследование закономерностей поступления вещества в плазму разряда в источниках света для спектрального анализа: дис. ... канд. физ.-мат. наук / А. Г. Непокойчицкий. – Минск, 1966. – 210 с.
2. **Волков, В. П.** Некоторые особенности формирования интенсивности спектральной линии при анализе дозированной пробы / В. П. Волков, А. Г. Непокойчицкий // Журн. прикл. спектроскопии. – 1991. – С. 338.
3. **Pfund A.** Archiv für das Eisenhüttenwesen / H. Krempl. – Heft 10. – Okt., 1966.
4. **Бураков, В. С.** Взаимные влияния элементов при спектральном анализе: дис. ... канд. физ.-мат. наук / В. С. Бураков. – Минск: Ин-т физики АН БССР, 1975. – 190 с.
5. **Непокойчицкий, А. Г.** О механизме поступления вещества в источниках света для спектрального анализа / А. Г. Непокойчицкий, А. А. Янковский // Журн. прикл. спектр. – 1965. – С. 201–203.
6. **Рушинский, Л. З.** Математическая обработка результатов эксперимента / Л. З. Рушинский. – М.: Наука, 1971. – С. 92–98.
7. **Морозов, Н. А.** Применение ЭВМ для градопроектирования многоканальных атомно-эмиссионных спектрометров / Н. А. Морозов // Журн. прикл. спектр. – 1990. – Т. 53. – С. 9–26.
8. **Морозов, Н. А.** Совершенствование методов атомно-эмиссионного спектрального анализа металлов и сплавов с помощью ЭВМ / Н. А. Морозов // Зав. лаб. – 1991. – № 8. – С. 22–30.
9. **Количественное** определение мышьяка в пищевых продуктах и сырье атомно-эмиссионным спектральным методом / Б. И. Игнатов [и др.] // Вестн. МГУП. – Могилев, 2009. – С. 113–118.
10. **Францкевич, К. В.** Градуировочные характеристики для спектрального анализа с использованием программно-аппаратных комплексов / К. В. Францкевич // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: Междунар. конф. – Могилев, 2004. – С. 299–300.
11. **Нагибина, И. М.** Спектральные приборы и техника эксперимента / И. М. Нагибина, В. К. Прокофьев. – Л.: Машиностроение, 1967. – С. 65–92.
12. **Jreenfieds M. C., Jeachin H. D., Smith P. B.** // Talanta. 1976. – Vol. 2, N 1. – P. 1–14.

13. **Wend R. H., Fassel V. A.** // Anal. Chem. 1965. – Vol. 37, N 7. – P. 920–924.
14. **Королев, Н. В.** Эмиссионный спектральный микроанализ / Н. В. Королев, В. В. Рюхин, С. А. Горбунов. – Л.: Машиностроение, 1971. – С. 102–104.
15. **Манкевич, В. Н.** Лазерно-электроразрядный источник света для спектрального анализа / В. Н. Манкевич, А. Г. Непокойчицкий, П. А. Скиба // Журн. прикл. спект. – 1986. – Т. 25. – С. 719–722.
16. **Кузяков, Ю. Я.** Методы спектрального анализа / Ю. Я. Кузяков, К. А. Семененко, Н. Б. Зоров. – М.: МГУ, 1990. – С. 69–71.
17. **Баранов, И. В.** Применение лазерного микроспектрального анализатора ЛМА-10 для исследования поверхностных слоев твердых проб и микровключений / И. В. Баранов, Б. М. Талалаев, Р. С. Талалаев // Журн. приклад. спект. – 1997. – С. 739–742.
18. **Автоматизированный** спектральный комплекс для анализа пищевых продуктов / Б. И. Игнатов [и др.] // Журн. приклад. спект. – 1994. – № 3. – С. 291–296.
19. **Асташенко, С. Г.** Малогабаритный спектральный программно-аппаратный комплекс на базе стилоскопа СЛ-13 / С. Г. Асташенко, А. Г. Непокойчицкий, К. В. Францкевич // Журн. приклад. спект. – 2006. – Т. 73, № 3. – С. 411–414.
20. **Петух, М. Л.** Лазерный спектральный анализ с применением прибора «Коралл-1» / М. Л. Петух, А. А. Янковский. – Минск, 1977. – С. 19–30. – (Препринт / Акад. наук Беларуси, Ин-т физики; № 19).
21. **Бураков, В. С.** Лазерный спектральный анализ твердотельных и порошкообразных материалов / В. С. Бураков, В. В. Кирис, С. Н. Райков // Современные методы и приборы контроля качества и состояния объектов: материалы 2-й Междунар. конф. – Могилев, 2006. – С. 12–18.
22. **Буравлев, Ю. М.** Атомно-эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев. – Донецк: Дом НУ-2000. – С. 12–18.
23. **Непокойчицкий, А. Г.** Универсальный штатив для эмиссионного спектрального анализа / А. Г. Непокойчицкий // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследований. Минск, 1982. – С. 52–53.
24. **Непокойчицкий, А. Г.** Штатив с лазерными и электрическими источниками света / А. Г. Непокойчицкий, Д. И. Степанов // ПТЭ. – 1983. – № 4. – С. 52–53.
25. **Асташенко, С. Г.** Приставки к штативам для контроля толщины и элементного состава покрытий на продолговатых изделиях / С. Г. Асташенко [и др.] // Журн. прикл. спект. – 1993 – Т. 59, № 3–4. – С. 333–335.
26. **Воронов, Б. Г.** К вопросу о повышении локальности и чувствительности спектрального анализа металлических сплавов / Б. Г. Воронов, А. А. Самойлова // Журн. прикл. спект. – 1967. – Т. 6, № 1. – С. 21–24.
27. **Воронов, Б. Г.** Стандартизация подготовки электродов при спектральном анализе / Б. Г. Воронов // Журн. прикл. спект. – 1973 – Т. 18, вып. 6. – С. 1085–1092.

28. **Непокойчицкий, А. Г.** О подготовке образцов при спектральном анализе / А. Г. Непокойчицкий, Г. В. Тукмачев // Журн. прикл. спектр. – 1976. – Т. 25, вып. 1. – С. 172–175.
29. **Непокойчицкий, А. Г.** Устройство для формирования торцов электродов в спектральном анализе / А. Г. Непокойчицкий, Г. В. Тукмачев, Е. Н. Румянцев // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1983. – С. 50–51.
30. **Таганов, К. И.** Спектральный анализ металлов и сплавов с предварительным отбором пробы / К. И. Таганов. – М.: Metallurgia, 1968. – 168 с.
31. **Агеев, В. А.** Ультразвуковое стимулирование эрозийных процессов в лазерном источнике возбуждения спектров / В. А. Агеев, А. Н. Сафронов // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1964. – С. 24–26.
32. **Петух, М. Л.** Лазерный отбор пробы / М. Л. Петух, А. А. Янковский // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследований. – Гомель, 1973. – С. 33–36.
33. **Путренко, О. И.** Лазерный контактно-искровой способ отбора пробы / О. И. Путренко, А. А. Янковский // Журн. прикл. спектр. – 1982. – Т. 37, вып. 4. – С. 552–558.
34. **Туманова, А. Н.** Коллектор лазерной эрозии / А. Н. Туманова, Н. К. Рудневский // Журн. прикл. спектр. – 1998 – Т. 65, № 6. – С. 18–21.
35. **Асипенко, В. П.** Подготовка дозированных проб углеродсодержащих материалов к спектральному анализу / В. П. Асипенко // Журн. прикл. спектр. – 1976. – Т. 25, вып. 1. – С. 172–175.
36. **Исаевич, А. В.** Подготовка проб методом предварительного концентрирования контролируемых элементов / А. В. Исаевич, П. В. Лутковский // Журн. прикл. спектр. – 2003. – Т. 70, № 5. – С. 594–597.
37. **Непокойчицкий, А. Г.** Спектральный контроль многослойных металлических покрытий / А. Г. Непокойчицкий, П. А. Скиба // Журн. прикл. спектр. – 1980. – Т. 32, вып. 2. – С. 206–209.
38. **Бондарев, А. Н.** Особенности разрушения лазерным излучением образцов с оксидными и металлическими покрытиями / А. Н. Бондарев, А. Г. Непокойчицкий, С. Г. Асташенко // Журн. прикл. спектр. – 1986. – Т. 45, вып. 1. – С. 30–35.
39. **Непокойчицкий, А. Г.** О локализации электрического разряда в эмиссионном спектральном анализе / А. Г. Непокойчицкий, Г. В. Тукмачев // Журн. прикл. спектр. – 1977. – Т. 26, вып. 2. – С. 346–347.
40. **Метод локализации электрических разрядов на поверхности диэлектриков при спектральном анализе / А. Г. Непокойчицкий [и др.] // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1983. – С. 49.**
41. **Непокойчицкий, А. Г.** Исследование закономерностей поступления вещества в плазму разряда в источниках света для спектрального анализа: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / А. Г. Непокойчицкий. – Минск: Ин-т физики АН БССР, 1975.

42. **Безух, Б. А.** Экспрессное определение толщины металлических покрытий на фотоэлектрическом стилометре ФЭС-1 / Б. А. Безух, А. Г. Непокойчицкий, М. Л. Петух // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1967. – С. 22–24.

43. **Борзов, В. П.** Определение хрома и никеля по стали СТ-50 и на латуни ЛС-59 / В. П. Борзов, Е. В. Ильина // Зав. лаб. – 1955. – Т. 21, № 3. – С. 327–328.

44. **Михалевский, В. Д.** Определение толщины никелевых и хромовых покрытий на латуни / В. Д. Михалевский // Зав. лаб. – 1951. – Т. 17, № 7. – С. 826–830.

45. **Таганов, К. И.** Спектральный метод определения толщины металлических покрытий с помощью стилоскопа / К. И. Таганов // Зав. лаб. – 1950. – Т. 16, № 4. – С. 457–459.

46. **Кочергина, Э. И.** Определение толщины никелевого покрытия на медной основе / Э. И. Кочергина, Ф. М. Котик // Зав. лаб. – 1968. – Т. 34, № 2. – С. 203.

47. **Прокофьева, Л. Т.** Применение низковольтной скользящей искры для анализа тонких пленок / Л. Т. Прокофьева, Н. М. Рудневский // Зав. лаб. – 1968. – № 11. – С. 1319–1320.

48. **Лапинская, М. Е.** Спектральное определение состава наплавов, покрытий и напылений в широком диапазоне концентраций элементов / М. Е. Лапинская // Журн. прикл. спектр. – 1987. – Т. 47, № 1. – С. 327–329.

49. **Игнатов, Б. И.** Электроразрядная резка металлических покрытий на диэлектрических подложках и спектральный контроль их толщины / Б. И. Игнатов, А. Г. Непокойчицкий, Д. И. Степанов // Электронная обработка материалов. – 1990. – № 2. – С. 13–16.

50. **Саранцев, В. В.** Композиционные покрытия на основе карбида титана: автореф. дис. ... канд. тех. наук / В. В. Саранцев. – Новополоцк, 2008.

51. **Королев, Н. В.** Химико-спектральный микроанализ тонких титановых покрытий / Н. В. Королев, В. В. Рюхин, С. А. Горбунов // Эмиссионный спектральный микроанализ. – М., 1990. – С. 171–174.

52. **Спектральный** контроль толщины покрытий из нитрида титана / Б. И. Игнатов [и др.] // Современные методы и приборы контроля качества и диагностики состояния объектов: II Междунар. науч.-тех. конф. – Могилев, 2006. – С. 214–215.

53. **Астащенко, С. Г.** Спектральный контроль покрытий из нитрида титана на зубных протезах / С. Г. Астащенко, Б. И. Игнатов, А. Г. Непокойчицкий // Журн. прикл. спектр. – 1991. – Т. 55, № 3. – С. 497–500.

54. **Астащенко, С. Г.** Спектральный контроль толщины металлических покрытий / С. Г. Астащенко, Н. С. Гриднев, А. Г. Непокойчицкий // Журн. прикл. спектр. – 1993. – Т. 59, № 3–4. – С. 333–335.

55. **Шаригина, И. Н.** Спектрографическое определение компонентов тонких металлических пленок систем Fe–Ni; Fe–Ni–Zn; Fe–Mn–Cu; Fe–Ni–Zn–Co. Методы эмиссионного локального микроспектрального анализа / И. Н. Шаригина, М. С. Мальцев. – Л.: Дом науч.-техн. пропаганды, 1964. – С. 18–22.

56. **Непокойчицкий, А. Г.** Спектральное определение толщины золотых, серебряных, никелевых и медных покрытий по максимальной интенсивности спектральных линий / А. Г. Непокойчицкий, А. А. Янковский // Журн. прикл. спектр. – 1964. – Т. 1, вып. 4. – С. 328–333.
57. **Прворов, В. И.** Определение толщины цинковых покрытий на стали / В. Н. Прворов, Н. Д. Макеева // Новости хим. пром. – 1961. – № 18. – С. 57.
58. **Борбат, А. М.** Контроль многослойных покрытий с помощью стилоскопа / А. М. Борбат, А. С. Демьянчук // Зав. лаб. – 1952. – Т. 18, № 3. – С. 329.
59. **Борзов, В. П.** Спектральный метод определения толщины гальванических покрытий / В. П. Борзов, Е. В. Ильина // Зав. лаб. – 1955. – Т. 21, № 3. – С. 327.
60. **Дробышев, А. И.** Послойный анализ поверхностной зоны окисления титанового сплава / А. И. Дробышев, Л. В. Коробейщикова // Зав. лаб. – 1982. – Т. 48, № 6. – С. 32.
61. **Григорьев, О. А.** Прямой спектральный анализ полупроводниковых слоев / О. А. Григорьев, Е. А. Жилинская, Ю. И. Туркан // Журн. прикл. спектр. – 1979. – Т. 30, вып. 5. – С. 773–776.
62. **Григорьева, С. А.** Послойный спектральный анализ в разряде с полым катодом / С. А. Григорьева, Е. А. Каржов, Ю. И. Туркин // Журн. прикл. спектр. – 1980. – Т. 32, вып. 2. – С. 240–243.
63. **Дробышев, А. И.** Послойный атомно-эмиссионный спектральный анализ в источниках света с катодным распылением проб / А. И. Дробышев // Журн. прикл. спектр. – 1992. – Т. 56, № 1. – С. 773–776.
64. **Дробышев, А. И.** Анализ послойного распределения элементов в зоне коррозионного повреждения Ti–Al-сплава методом эмиссионного спектрального анализа с охлаждающим полым катодом / А. И. Дробышев // Журн. прикл. спектр. – 1992. – Т. 57, № 5–6. – С. 438–441.
65. **Непокойчицкий, А. Г.** О возможности применения лазера для контроля покрытий / А. Г. Непокойчицкий, Д. И. Степанов, Г. В. Тукмачев // Журн. прикл. спектр. – 1979. – Т. 31, Вып. 5. – С. 781–784.
66. **Таганов, К. И.** Определение толщины покрытий по спектрам вспышки при взаимодействии лазерного излучения с веществом / К. И. Таганов, Л. М. Файнберг // Журн. оптико-механ. пром-сти. – 1966. – № 7. – С. 11.
67. **Агеев, В. А.** Определение толщины гальванических покрытий по разрушению их излучением ОКГ / В. А. Агеев, А. В. Калинин, А. А. Янковский // Журн. прикл. спектр. – 1977. – Т. 36, вып. 2. – С. 92.
68. **Манкевич, В. Н.** Лазерно-электроразрядный способ определения толщины металлических покрытий / В. Н. Манкевич, А. Г. Непокойчицкий, П. А. Скиба // Журн. прикл. спектр. – 1986. – Вып. 1. – С. 139–141.
69. **Хохлов, Н. П.** Разрушение металлических фольг излучением ОКГ / Н. П. Хохлов, Ю. В. Лисицин, В. Н. Минеев // Журн. физ. и хим. обработки материалов. – 1975. – № 6. – С. 3.

70. **Крылов, К. И.** Применение лазеров в машиностроении и приборостроении / К. И. Крылов, В. Т. Прокопенко, А. С. Митрофанов. – Л., 1978. – С. 110–127.

71. **Рыкалин, Н. Н.** Лазерная обработка материалов / Н. Н. Рыкалин, А. А. Углов, Л. Н. Кокора. – М., 1975. – С. 143.

72. **Жук, Ф. И.** Сквозное разрушение тонких пластинок под действием лазерного излучения / Ф. И. Жук, О. С. Лысогоров, Н. И. Четвериков // Журн. физ. и хим. обработки материалов. – 1983. – № 3. – С. 16–20.

73. **Некоторые** особенности сквозного лазерного пробоя тонких пластинок / А. Г. Непокойчицкий [и др.] // Журн. прикл. спектр. – 1986. – Т. 45, вып. 4. – С. 679–683.

74. **Игнатов, Б. И.** Высокоадгезионные металлические покрытия на алюмооксидной керамике / Б. И. Игнатов, А. Г. Непокойчицкий // Вес. Нац. акад. наук Беларусі, Сер. фіз.-мат. навук. – 1995. – № 1. – С. 77–83.

75. **Агеев, В. А.** Применение фотоэлектрического стилометра для определения толщины декоративно-защитных покрытий / В. А. Агеев, С. Г. Комиссаров, Г. А. Панютин // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1982. – С. 29–31.

76. **Игнатов, Б. И.** Разрушение слоистых оксидно-металлических материалов импульсным лазерным излучением / Б. И. Игнатов, А. Г. Непокойчицкий // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы междунар. науч.-тех. конф. – Могилев, 2006. – С. 213–214.

77. **Букаров, Б. Г.** Применение эмиссионного спектрального анализа для исследования глубины модификации алюмооксидной керамики окисью ванадия / Б. Г. Букаров, А. Г. Непокойчицкий, Г. В. Тукмачев // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1984. – С. 47–48.

78. **Рудневский, Н. К.** Применение генератора униполярных разрядов при лазерном микроанализе сталей и покрытий / Н. К. Рудневский [и др.] // Журн. прикл. спектр. – 1990. – Т. 53, № 4. – С. 143.

79. **Хлопков, Ю. В.** Исследование физических процессов в лазерно-электроразрядном источнике света для спектрального анализа: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Минск, 1991. – С. 12–13.

80. **Рудневский, Н. К.** Применение магнитного поля при локальном анализе сталей с использованием лазерного пробоотбора / Н. К. Рудневский [и др.] // Журн. прикл. спектр. – 1989. – Т. 51, № 4. – С. 686–688.

81. **Игнатов, Б. И.** Плазмохимическая металлизация ферритов и контроль качества покрытий / Б. И. Игнатов // Вес. Нац. акад. наук Беларусі, Сер. фіз.-мат. навук. – 2007. – № 3. – С. 79–83.

82. **Букаров, Б. Г.** Способ предварительного отбора пробы с керамических материалов для их эмиссионного спектрального анализа / Б. Г. Букаров, А. Г. Непокойчицкий, Г. В. Тукмачев // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Витебск, 1983. – С. 45–46.

83. **Могилевич, Л. И.** Получение антифрикционных покрытий и их контроль методом спектрального анализа / Л. И. Могилевич, А. Г. Непокойчицкий, П. А. Скиба // Журн. прикл. спектр. – 1980. – Т. 32, вып. 4. – С. 732–734.
84. **Гуров, В. М.** Новые методы нанесения покрытий напылением / В. М. Гуров [и др.]. – Ворошиловград, 1976. – С. 165–168.
85. **Петух, М. Л.** Локальное спектральное определение газов и углерода в твердых образцах / М. Л. Петух, А. Д. Широкопанов, А. А. Янковский // Журн. прикл. спектр. – 1998. – Т. 65, № 4 – С. 482–485.
86. **Стукач, В. С.** Спектральное определение углерода в сталях с помощью стилоскопа СЛ-11 / В. С. Стукач, Л. П. Хилькевич, С. А. Шукайло // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1974. – С. 77.
87. **Кривошеева, М. А.** К вопросу об определении углерода в углеродистых и среднелигированных сталях / М. А. Кривошеева // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях: мат. 5-го Бел. респ. науч.-техн. совещ. – Минск, 1967. – С. 61–63.
88. **Скотников, С. А.** Атомно-эмиссионное определение элементного состава включений в сплавах / С. А. Скотников, К. В. Смирнов // Зав. лаб. – 1990. – Т. 56, № 6. – С. 51–55.
89. **Определение** микроколичеств токсических элементов биологических материалах / Б. И. Игнатов [и др.] // Вестн. МГУП. – 2011. – № 1. – С. 72–81.
90. **Титкевич, Э. С.** Применение эмиссионного спектрального анализа при почечной недостаточности / Э. С. Титкевич // Материалы 3-го Бел. науч.-техн. совещ. – Минск, 1967. – С. 128.
91. **Титкевич, Э. С.** Спектрографическое определение меди, цинка в крови больных туберкулезом легких / Э. С. Титкевич // Материалы 3-го Бел. науч.-техн. совещ. – Минск, 1967. – С. 129–130.
92. **Орлянская, В. Ф.** Исследование изменения содержания микроэлементов в крови собак после резекции селезенки и спленэктомии / В. Ф. Орлянская, О. И. Путренко // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1982. – С. 129–134.
93. **Корнеев, В. А.** Метод безэталонного количественного эмиссионного спектрального анализа в криминалистической, судебно-экспертной и судебно-медицинской практике / В. А. Корнеев, К. В. Иванов, А. М. Пчелинцев // Журн. прикл. спектр. – 1990. – Т. 52, № 4. – С. 535–540.
94. **Спектральный** анализ почв, воды, удобрений / Э. С. Золотовицкая [и др.] // Журн. прикл. спектр. – 1997. – Т. 64, № 3. – С. 396–399.
95. **Бэчкэ, П. М.** Спектральный анализ глин / П. М. Бэчкэ // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1974. – С. 140–142.
96. **Ничипурович, А. С.** Спектральный анализ воды / А. С. Ничипурович, И. Ф. Иванова // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1989. – С. 124–127.
97. **Каликинский, А. А.** Применение эмиссионного спектрального анализа для определения микроэлементов в растениях и осадках сточных вод /

А. А. Каликинский, Н. Г. Решецкий, Н. Г. Снопов // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1981. – С. 120–123.

98. **Горбышев, А. И.** Использование спектрального анализа в агрохимических исследованиях // А. И. Горбышев // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1982. – С. 117–120.

99. **Белая, А. А.** Спектральные методы анализа удобрений в сельском хозяйстве // А. А. Белая // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1982. – С. 64–66.

100. **Спектор, С. Г.** Диагностика износа деталей дизеля тепловоза по данным спектрального анализа смазочного масла с помощью стилоскопа / С. Г. Спектор, С. В. Журова // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1973. – С. 129–132.

101. **Пантелеев, В. В.** Лазерный спектральный анализ стекол сложного состава / В. В. Пантелеев // Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. – Минск, 1982. – С. 13–17.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Некоторые возможности повышения точности и чувствительности эмиссионного спектрального анализа	6
1.1. Метод количественного эмиссионного спектрального анализа по измерениям максимальной интенсивности спектральных линий в процессе выгорания вещества	7
1.2. О связи процессов выгорания дозированного количества вещества и обжига при спектральном анализе	11
1.3. Исследование взаимных влияний элементов при спектральном анализе кремнистых латуней	14
1.4. О механизме поступления вещества в плазму разряда в источниках света при спектральном анализе металлических образцов (заготовок)	20
1.5. Оптимальные градуировочные характеристики для снижения погрешности результатов спектрального анализа	22
Глава 2. Приборы для эмиссионного спектрального анализа	27
2.1. Источники атомизации и возбуждения спектров ИВС-23, ИВС-28, ИВС-29, УГЭ-4	27
2.2. Источники света специального назначения	37
2.3. Оптические приборы для эмиссионного спектрального анализа	47
2.4. Установки для эмиссионного спектрального анализа	58
2.5. Проекционные и измерительные приборы	71
Глава 3. Специальные изделия и методы повышения экспрессности и точности спектрального анализа	79
3.1. Штативы	79
3.2. Приставки к штативам для контроля толщины и элементного состава покрытий на продолговатых изделиях	83
3.3. Приспособления для формообразования торцов электродов при спектральном анализе	86

3.4. Подготовка проб ограниченной массы к эмиссионному спектральному анализу	93
3.5. Способы локализации электрического разряда и лазерного излучения в эмиссионном спектральном анализе	109
Глава 4. Экспериментальные исследования процесса поступления дозированных проб в плазму разряда в электрических источниках света для спектрального анализа	117
4.1. Некоторые закономерности выгорания ограниченной массы вещества под действием электрических разрядов	117
4.2. Исследование закономерностей поступления вещества по изменению интенсивности спектральных линий	126
4.3. Влияние электрического режима источника света и других условий на процесс выгорания дозированного вещества	130
4.4. Исследование одновременного поступления смеси химических элементов в плазму разряда	146
4.5. Влияние щелочных металлов на интенсивность спектральных линий	147
Глава 5. Спектральный анализ покрытий и послойного распределения элементов при воздействии электроэрозивной плазмы	152
5.1. Экспресс-контроль толщины металлических покрытий	152
5.2. Контроль толщины хромовых и никелевых покрытий	154
5.3. Применение низковольтной скользящей искры для анализа тонких нихромовых пленок	160
5.4. Спектральное определение состава наплавов, покрытий и напылений в широком диапазоне концентраций элементов	163
5.5. Электроэрозионная резка металлических покрытий на диэлектрических подложках и спектральный контроль их толщины	165
5.6. Контроль композиционных покрытий на основе карбида титана	168
5.7. Химико-спектральный микроанализ тонких титановых покрытий	170
5.8. Спектральный контроль толщины покрытий из нитрида титана и циркония	173
5.9. Спектральный контроль покрытий из нитрида титана на зубных протезах	175
5.10. Спектральный контроль толщины латунных покрытий на металлокорде и серебряных на меди	179
5.11. Спектрографическое определение компонентов тонких металлических пленок систем Fe–Ni, Fe–Ni–Zn, Fe–Mn–Cu, Fe–Ni–Zn–Co на металлических подложках	181
5.12. Спектральное определение толщины покрытий из золота и серебра на латуни, никелевых и медных на стали по максимальной интенсивности спектральных линий	184
	305

5.13. Определение толщины цинковых покрытий на стали	190
5.14. Спектральный контроль толщины многослойных покрытий с помощью стилоскопа	192
5.15. Спектральный метод определения толщины гальванических покрытий	196
5.16. Микроанализ покрытий на керамике	201
5.17. Послойный анализ поверхностной зоны окисления титанового сплава	203
5.18. Прямой спектральный анализ полупроводниковых слоев	204
5.19. Послойный спектральный анализ в разряде с полым катодом	206
5.20. Послойный атомно-эмиссионный спектральный анализ в источниках света с катодным распылением проб	210
5.21. Анализ послойного распределения элементов в зоне коррозионного повреждения Ti–Al-сплава методом атомно-эмиссионной спектроскопии с охлаждаемым полным катодом	212
5.22. Контроль толщины тонких покрытий на протяженных образцах методом атомного эмиссионного спектрального анализа	216

Глава 6. Анализ покрытий методом воздействия лазерного излучения 221

6.1. О возможности применения лазера для контроля покрытий	221
6.2. Определение толщины покрытий по спектрам вспышки при взаимодействии лазерного излучения с веществом	225
6.3. Определение толщины гальванических покрытий по разрушению их лазерным излучением	227
6.4. Лазерно-электроразрядный способ определения толщины металлических покрытий	227
6.5. Разрушение металлических фольг излучением ОКГ	232
6.6. Некоторые особенности сквозного лазерного пробоя тонких пластинок	233
6.7. Высокоадгезионные металлические покрытия на алюмооксидной керамике	238
6.8. Применение фотоэлектрического стилометра для определения толщины декоративно-защитных покрытий	241
6.9. Особенности разрушения лазерным излучением медных образцов с оксидными и металлическими покрытиями	243
6.10. Разрушение слоистых оксидно-металлических материалов импульсным лазерным излучением	249
6.11. Применение эмиссионного спектрального анализа для исследования глубины модификации алюмооксидной керамики оксидом ванадия	251
6.12. Ультразвуковое стимулирование эрозионных процессов в лазерном источнике возбуждения спектров	253

6.13. Применение генератора униполярных разрядов при лазерном микроанализе сталей и покрытий	255
6.14. Контроль толщины покрытий при комбинированном лазерно-плазменном воздействии	257
6.15. Применение магнитного поля при локальном анализе сталей с использованием лазерного пробоотбора	258
6.16. Плазмохимическая металлизация ферритов и контроль качества покрытий	260
6.17. Способ предварительного отбора пробы с керамических материалов для их эмиссионного спектрального анализа	263
6.18. Получение антифрикционных покрытий и их контроль методом спектрального анализа	265
Глава 7. Примеры применения спектрального анализа для контроля микроколичеств вещества в различных областях науки и техники	268
7.1. Металловедение и металлургия	268
7.2. Биология, медицина	277
7.3. Криминалистика	280
7.4. Почва, вода, удобрения	284
7.5. Масла, стекла	291
7.6. Техника безопасности при проведении эмиссионного спектрального анализа	293
Литература	296

Научное издание

Марукович Евгений Игнатьевич
Непокойчицкий Анатолий Григорьевич

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Редакторы *Н. Т. Гавриленко, Г. В. Малахова*
Художественный редактор *Т. Д. Царёва*
Технический редактор *О. А. Толстая*
Компьютерная верстка *Н. И. Кашуба*

Подписано в печать 14.10.2013. Формат 60 × 84¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать
цифровая. Усл. печ. л. 17,9. Уч.-изд. л. 14,6. Тираж 120 экз.
Заказ 192.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом
«Беларуская навука». ЛИ № 02330/0494405 от 27.03.2009.
Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.