
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СПРЕССОВАННЫХ ПРОБ ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦА

Волков А.И., Осипов К.Б., Серёгин А.Н.

Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии
им. И.П. Бардина,
Институт ферросплавов и техногенного сырья им. акад. Н.П. Лякишева,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет

54192723ea6d4

Для получения высококачественной стали в неё добавляются ферросплавы. В настоящее время в нашей стране, да и во всём мире в целом, распространены малотоннажные производства, мини-заводы, промышленные цехи по выпуску ферросплавов. В Центральном научно-исследовательском институте чёрной металлургии им. И.П. Бардина активно проводятся работы по разработке технологии выплавки ферросплавов из бедных некондиционных отечественных руд, а также из отходов производства. Получающиеся экспериментальные ферросплавы по химическому составу могут сильно отличаться от распространённых промышленных марок. Естественно, что подобных стандартных образцов не выпускается. К тому же, когда речь идёт о малотоннажном производстве ферросплавов, возникает необходимость в малозатратном экспрессном методе химического анализа. Такой анализ возможно провести рентгенофлуоресцентным методом. Наша работа посвящена исследованию возможности рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) спрессованных проб ферросиликомарганца на отечественном спектрометре «Спектроскан Макс-GV».

Благодаря относительно простой пробоподготовке, экономичности, возможности автоматизации, высокой скорости анализа РФА часто применяется для химического анализа материалов металлургического производства [1-3]. Описаны способы анализа ферросилиция [4,5], ферросиликомарганца [2,5] марганца металлического [6], феррониобия [7,8], феррованадия [7,8], феррохрома [5,7], ферромарганца [9-11], ферротитана [11,12], феррофосфора [11]. Наиболее сложной и ответственной стадией в РФА является подготовка проб [13]. Описана подготовка проб ферросплавов путём кислотного разложения с последующим высокотемпературным сплавлением с добавлением

флюсов с получением стекловидных образцов [4]. В другом способе пробу переплавляют с добавлением высокочистого железа, после чего получают металлические диски для анализа [5,6]. В работе [14] разработана методика РФА монокристаллических проб ферротитана и ферромolibдена, для этого пробы предварительно обтачивают и шлифуют. Нередко ферросплавы сплавляют с флюсом в платиновом тигле, минуя стадию кислотного разложения [7,8]. Наиболее простой способ РФА ферросплавов заключается в сухом истирании пробы с последующим её прессованием на подложку из борной кислоты [9-11]. Для приготовления механически стабильной таблетки из пробы ферросплава применяют связующие добавки [12].

При анализе порошковых проб особое значение имеет величина крупности частиц на интенсивность линий рентгеновской флуоресценции. Поэтому важно выбрать оптимальные условия измельчения анализируемого ферросплава. С этой целью пробу ферросиликомарганца массой 1,5 кг предварительно измельчили в металлической ступке до кусков крупностью 5 мм. Полученный материал разделили на восемь частей, которые последовательно загрузили в вибрационный истиратель 75Т-ДРМ. Время истирания каждой следующей части материала отличалось на 0,5 мин. Максимальное время истирания составило 4 мин. Для определения гранулометрического состава ферросиликомарганца полученные порошки просеяли через сита с размерами ячейки 0,10 мм, 0,090 мм, 0,080 мм, 0,071 мм, 0,063 мм и 0,050 мм. Образцы, полученные через 0,5-1 мин истирания, крупнозернистые, в них содержатся частицы размером до 5 мм. При увеличении продолжительности истирания содержание частиц крупностью более 0,1 мм уменьшается, а содержание частиц с крупностью менее 50 мкм возрастает. Далее порошки прессовали. Для этого применяли гидравлический прес с ПГР-10. На подложку из борной кислоты насыпали ферросиликомарганец и прессовали его при давлении 180 бар. При другом способе подготовки проб использовали раствор желатина в качестве связующей добавки. Из каждой партии измельчённого материала (в зависимости от времени истирания и использования связующего) получили по 5 таблеток.

В работах [6, 15] приведены данные о зависимости интенсивности аналитических линий от времени истирания пробы. Результаты наших экспериментов показали, что интенсивность рентгеновской флуоресценции с увеличением времени истирания пробы возрастает (для линий Si K α , Mn K α , Fe K β на 19,8; 9,2 и 21,3% отн. соответственно), при этом линейной зависимости не наблюдали. Более ясную картину об

однородности проб можно получить, если вместо абсолютного значения интенсивностей аналитических линий учитывать стандартное отклонение результатов измерений пяти параллельных проб. При использовании желатина в качестве связующей добавки значение стандартного отклонения значительно снизилось. На рис. 1 сравнили относительное стандартное отклонение результатов измерения интенсивности линии Fe K β в таблетках со связующим компонентом и без него с содержанием частиц крупностью до 50 мкм. Из этих данных можно сделать вывод, что целесообразно истирать пробу ферросиликомарганца в течение 3,5-4 мин в случае дальнейшего прессования таблеток без связующего. При использовании связующего компонента качество поверхности таблетки значительно улучшается, а стандартное отклонение становится минимальным уже при времени измельчения 2 мин.

При выборе условий измерения спектров [16] рентгеновской флуоресценции (кристалл, порядок отражения, тип линии, параметры рентгеновской трубки) основывались на получении оптимальной интенсивности линии определяемого элемента ($1 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^4$ имп/с). Из-за наложения линий Mn K β и Fe K α для измерения выбрали линии Mn K α и Fe K β , остальные элементы определяли по их K α -линиям. Для получения градуировочных уравнений использовали образцы ферросиликомарганца, которые предварительно анализировали химическими методами. Марганец определяли двумя методами - объёмным и фотометрическим. Содержание общих фосфора, титана и хрома определяли фотометрическим методом. Диапазон концентраций элементов в этих образцах: Mn 34,5-72,1; Cr 0,012-0,177; Ti 0,008-0,302; P 0,033-0,409. Из каждого образца прессовали по три таблетки, а результаты измерения интенсивности рентгеновской флуоресценции усредняли. Получили линейные зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от содержания элементов. В уравнениях учитывали интенсивность линии Pd K α 1,228 Å некогерентного рассеяния первичного характеристического излучения рентгеновской трубки. Для определения марганца в уравнении учитывали влияние железа. Погрешность градуировки составила, %: 0,67; 0,0054; 0,0076 и 0,0059 для Mn, Cr, Ti и P соответственно в пробах без добавления связующего компонента и 0,72; 0,0050; 0,0081 и 0,0087 % для Mn, Cr, Ti и P с добавлением связующего компонента.

В табл. 1 представлены результаты химического анализа стандартного образца состава ферросиликомарганца Ф2 36 Института стандартных образцов (г. Екатеринбург). Установлено систематическое

расхождение средних результатов РФА порошков ГСО со связующим с аттестованными значениями Р, Тi, Сг. Различие между аттестованным содержанием Мn, Сг, Тi, Р в ГСО и измеренным химическими методами и методом РФА без использования связующего компонента статистически незначимо.

Результаты РФА образцов ферросиликомарганца сравнил и с результатами, полученными методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-И СП) на спектрометре iCAP 6300. Для этого брали одиннадцать проб ферросиликомарганца и определяли их состав методами РФА и АЭС-ИСП. Дисперсия, характеризующая отклонение между результатами, полученными методами РФА и АЭС-ИСП, составила, %: 0,72; 0,012; 0,004 и 0,044 для Мn, Сг, Тi и Р соответственно в пробах без добавления связующего компонента и 1,27; 0,010; 0,019 и 0,036 % для Мn, Сг, Тi и Р с добавлением связующего компонента.

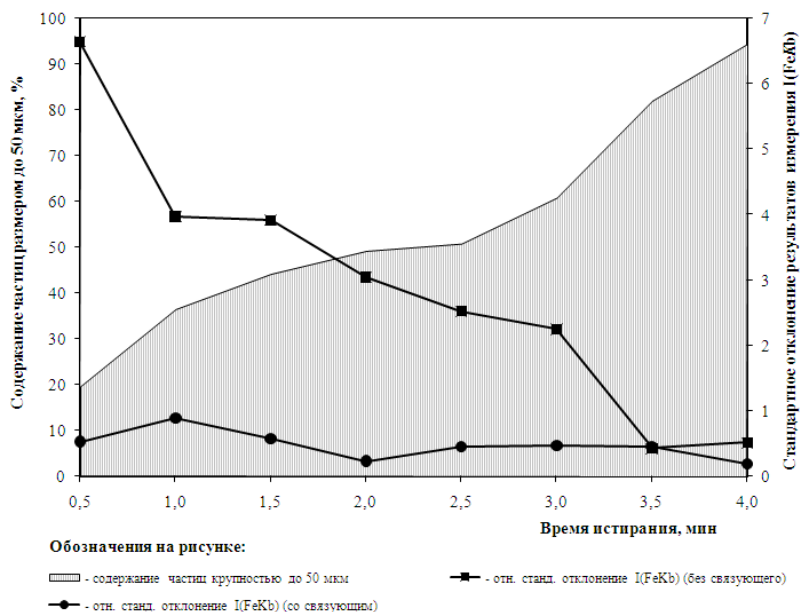


Рис. 1. Зависимость повторяемости результатов измерения интенсивности линии Fe Kβ от крупности частиц

Метод анализа	Массовая доля элементов, %			
	Mn	Cr	Ti	P
Аттестованные значения	73,0	0,095	0,121	0,488
Химические методы	72,8 ± 0,4 (фотометрический)	0,094 ± 0,004	0,115 ± 0,006	0,49 ± 0,01
	72,9 ± 0,5 (объёмн.)			
РФА порошков без связующего	73,7 ± 0,8	0,10 ± 0,06	0,127 ± 0,006	0,48 ± 0,07
РФА порошков со связующим	72,6 ± 0,8	0,086 ± 0,004	0,13 ± 0,01	0,42 ± 0,03

Табл. 1. Результаты химического анализа стандартного образца состава (P = 0,95, n = 5)

Литература

1. Волков А.И., Алов Н.В. Автоматизированные системы для определения химического состава сыпучих и кусковых материалов на конвейере (обзор)/ Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2011. № 2. С. 75-88.
2. Волков А.И., Осипов К.Б., Серёгин А.Н. Применение рентгенофлуоресцентного спектрометра «Спектроскан Макс-GV» для определения Mn, Cr, Ti, P в ферросиликомарганце/ Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. № 4. С. 86-93.
3. Волков А.И., Осипов К.Б., Серёгин А.Н., Жданов П.А., Серёгина И.Ф., Большов М.А. Определение степени окисления и форм соединений марганца в Улу-Телякской окисленной руде/ Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 5. С. 10-18.
4. Юрчик И., Берг Х. Применение РФА в чёрной металлургии/ - в кн.: Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. Сб. науч. трудов под ред. Эрхардта Х. М.: Металлургия, 1985. - 256 с.
5. Венер Б., Кляйнштюк К., Зэнгер Х. Рентгенофлуоресцентный анализ ферросплавов с подготовкой проб сплавлением/ Заводская лаборатория. 1985. Т. 51. № 2. С. 26-28.
6. Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н., Орлова Л.И., Мандрыгин В.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ химического состава ферромарганца, марганца металлического и марганцевой лигатуры/ Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 1. С. 42-50.
7. Rutherford R.T. Ferro-alloy analysis by x-ray fluorescence spectrometry/ X-ray spectrometry. 1995. V. 24. No. 3. P. 109-114.
8. Coedu A.G., Dorado T., Padilla I., Alguacil F.J. X-ray fluorescence determination of major and minor elements in ferrotitanium, ferroniobium and ferrovandium from compressed pellets and fusion beads/ X-ray spectrometry. 2002. V. 31. No. 3. P. 424-431.
9. Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н. Экспериментальная оценка влияния углерода при определении содержания марганца в ферромарганце рентгенофлуоресцентным методом/ Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2.

С. 170-173

10. Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н., Орлова Л.И., Мандрыг ин В.В. Анализ химического состава ферромарганца и марганцевой лиг атуры на рентгеновском спектрометре СРМ-25/ Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 5. С. 16-22.
11. Загородний В.В., Карманов В.И., Степаносов А.Р. Опе ративный рентгеноспектральный анализ сырьевых материалов в п роизводстве сварочных электродов/ Заводская лаборатория. 1984. Т. 50. № 1. С. 83-84.
12. Арапова Т.М., Михайлова Л.В., Архипова Н.В. Применен ие рентгеновского спектрометра ARL 8420 XRF для анализа ферротитана и феррофосфора/ Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 2. С. 14-17.
13. Ушеров А.И., Алов Н.В., Волков А.И., Ишметьев Е.Н., Полушкин М.Е., Вдовин К.Н., Ушерова Е.В., Шипилова Н.А. Основной и сточник погрешностей при рентгенофлуоресцентном анализе железорудных смесей/ Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 3. С. 25-26.
14. Ломакина Г.Е., Карпов Ю.А., Вернидуб О.Д. Рентгенофл уоресцентный анализ монолитных проб ферротитана и ферромолибдена / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 9. С. 18-21.
15. Смагунова А.Н., Лосев Н.Ф., Ревенко А.Г., Межевич А.Н. Обобщённая схема разработки методики рентгеноспектрального анализа/ Заводская лаборатория. 1974. Т. 40. № 12. С. 1461-1465.
16. Волков А.И., Алов Н.В. О влиянии расстояния между с пектрометром и образцом на интенсивность рентгеновской флуоресценц ии/ Вестник Московского Университета. Серия. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 1. С. 53-59.