

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО СОВМЕЩЕННЫМ СПЕКТРАМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ДИФРАКЦИИ

*И.Ф. Михайлов, А.А. Батурин, А.И. Михайлов, Л.П. Фомина*  
*Национальный технический университет*  
*«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина*

Разработан метод анализа материалов по совмещенным спектрам рентгеновской флуоресценции и дифракции. На примере стандартных образцов низколегированных сталей показано, что специально рассчитанная рентгенооптическая схема с вторичной мишенью позволяет уменьшить до  $X = 5 \dots 6$  мм расстояние от образца до детектора и получить структурные отражения контролируемых фаз (цементита и феррита) в участках рентгенофлуоресцентного спектра, свободных от аналитических линий исследуемого образца. Это дает возможность производить количественный фазовый анализ содержания цементита ( $Fe_3C$ ) по интенсивности структурных отражений, а по его результатам определять содержание углерода в стали. Все остальные элементы определяются по интенсивности линий флуоресценции, при этом за счет малого расстояния  $X$  пределы обнаружения легких элементов в сталях, бронзах и алюминиевых сплавах, полученные на портативном безвакуумном анализаторе, близки к значениям для мощных вакуумных приборов РФА.

### ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновские методы анализа состава и структуры материалов занимают лидирующее положение благодаря широкому спектру решаемых задач, высокому уровню автоматизации, экспрессности измерений и простой пробоподготовке. Основные трудности применения этих методов связаны с анализом содержания примесей легких элементов, у которых интенсивность рентгеновской флуоресценции резко падает с уменьшением атомного номера из-за уменьшения выхода флуоресценции, увеличения поглощения в основе материала и в воздушном промежутке объема спектрометра [1]. Альтернативой флуоресцентному анализу может служить количественный фазовый анализ, в котором определение легких элементов производится по массовой доле соответствующих им кристаллографических фаз [2-4]. Каждая фаза дает структурные отражения, отвечающие свойственному ей набору межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$ . В соответствии с уравнением Вульфа-Брегга  $2d \sin \theta = \lambda$  можно так подобрать длину волны зондирующего излучения и угол рассеяния  $\theta$ , чтобы получить на рентгенофлуоресцентном спектрометре структурные отражения в тех участках спектра флуоресценции, где нет аналитических линий анализируемого материала. Совместный анализ в одном спектре интенсивности линий флуоресценции и структурных отражений [3] позволяет не только расширить диапазон измерения легких элементов, но и получить информацию о структуре объекта.

Наглядным примером такого анализа служит определение легких элементов в низколегированных сталях, в которых легкие элементы: алюминий, кремний, фосфор и сера, а также и все остальные примеси, можно определять по интенсивности линий флуоресценции, а содержание углерода – по структурным отражениям цементита  $Fe_3C$ .

Определение углерода по количеству цементита возможно для низколегированных сталей, которые содержат две основные фазы:  $\alpha$ -Fe и цементит. Ввиду чрезвычайно низкой растворимости углерода в  $\alpha$ -Fe ( $\sim 0.002$  мас.%) весь углерод находится в цементите [4], так что его содержание  $C_c$  в материале пробы может быть найдено по количеству цементита  $C_{Fe_3C}$  по формуле

$$C_c = 0.068 C_{Fe_3C} \text{ мас.}\%$$

где 0.068 – коэффициент пересчета, определяющий количество углерода в молекуле  $Fe_3C$ . Обратим внимание на очень высокую чувствительность такого определения. Действительно, изменению интенсивности структурных отражений цементита на 1%, которое легко выявляется экспериментально, соответствует изменение содержания углерода на 0.068%. Следовательно, прецизионные измерения интенсивности вполне могут обеспечить точность измерения углерода 0.01...0.02 мас.%, характерную для современных методов.

Целью работы явилась разработка на примере низколегированных сталей рентгеновского метода определения легких элементов по «совокупному» спектру рентгеновской флуоресценции и дифракции.

### 1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

Объектами исследования служили Государственные стандартные образцы следующего состава материалов:

- 1) комплект 127 углеродистых сталей №195-724209-72 по Государственному реестру;
- 2) комплект 138а углеродистых сталей №491-78-495-78 по Государственному реестру;
- 3) комплект 154 углеродистых сталей №1425-78-1432-78 по Государственному реестру;
- 4) комплект 53 для спектрального анализа углеродистых сталей;

- 5) комплект ГСО 2717-93П-2721-93П углеродистых сталей (комплект СО УГ17-УГ21);
- 6) комплект ГСО 2482-93П-2487-93П чугуна передельного (комплект СО ЧГ1-ЧГ6);
- 7) комплект 130 легированных конструкционных сталей №827-76-840-76 по Государственному реестру;
- 8) комплект 63 латуни;
- 9) комплект СО1-СО12 алюминиевых сплавов.

Измерение рентгеновских спектров проводили на энергодисперсионном спектрометре «Спрут» (производства АО «Укррентген», Украина) с SDD детектором X-123 (фирма Amptek, США). Прибор оснащен комплексным вторичным излучателем, рассчитанным и оптимизированным по формулам работ [5, 6, 7]. Рентгенооптическая схема прибора приведена на рис. 1.

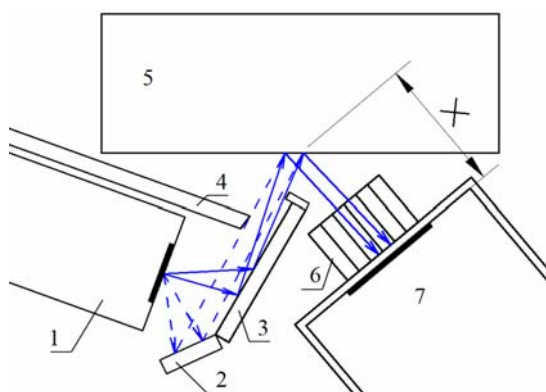


Рис. 1. Рентгенооптическая схема установки:  
 1 – трубка с анодом прострельного типа из серебра; 2 и 3 – вторичный излучатель;  
 4 – ножжевая щель; 5 – образец; 6 – коллиматор;  
 7 – детектор. Расстояние от образца до окна детектора  $x = 5.3$  мм

Трубка с анодом прострельного типа из серебра освещает обе части вторичного излучателя, изготовленные из слоев различных материалов: KCl и Sc. Флуоресцентное излучение от обеих частей, а также рассеянный ими спектр трубки проходят через ножжевую щель и попадают на поверхность образца. На образце наблюдается рассеяние линий переизлучателя, двойное рассеяние первичного спектра и флуоресцентное излучение атомов образца, которые проходят через коллиматор и одновременно регистрируются детектором как единый спектр. Коллимационная система обеспечивает пропускание в детектор рассеянного образцом излучения K-K $\alpha$  в диапазоне углов рассеяния  $2\theta = (106 \pm 5)^\circ$ , а Sc-K $\alpha$  – в диапазоне  $2\theta = (116 \pm 5)^\circ$ , что соответствует структурным отражениям цементита в двух диапазонах:

1.  $d = 2.20 - 2.40 \text{ \AA}$ ;
2.  $d = 1.69 - 1.89 \text{ \AA}$ ,

в которых находятся сильные отражения Fe<sub>3</sub>C и не содержится линий основной фазы  $\alpha$ -Fe с ОЦК-решеткой. Остаточная  $\gamma$ -фаза (аустенит) дает сильное структурное отражение с  $d = 1.80 \text{ \AA}$ , но не имеет отражений в первом диапазоне. Поэтому

появление  $\gamma$ -фазы в образце легко контролируется по соотношению интенсивности сигналов в этих двух диапазонах. Сложная коллимационная система спектрометра, которая не применялась ранее в приборах РФА, обеспечивает возможность уменьшения расстояния образец-окно детектора до 5 мм без существенной потери контрастности спектра. Минимальный путь по воздуху обеспечивает возможность регистрации линий легких элементов без вакуумирования и заполнения рабочего объема легким газом. Реальное расстояние от образца до детектора определяли по соотношению интегральных интенсивностей линий Mg-K $\alpha$  и Si-K $\alpha$  однокомпонентных эталонов с помощью эмпирической формулы, полученной путем измерений в вакууме и на воздухе при одинаковых условиях возбуждения. Это расстояние составило 5.3 мм.

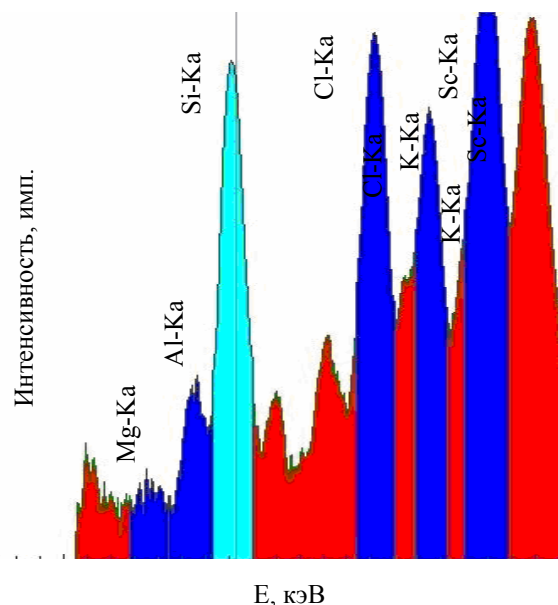


Рис. 2. Фрагмент экспериментального спектра магниевого чугуна с содержанием магния 0.14 мас.%, алюминия 0.2 мас.%, кремния 1.6 мас.%, углерода 3.2 мас.%. Структурные отражения K-K $\alpha$  и Sc-K $\alpha$  от цементита соответствуют диапазонам  $d = 2.20 \dots 2.40 \text{ \AA}$  и  $d = 1.69 \dots 1.89 \text{ \AA}$ ; масштаб по интенсивности – логарифмический

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На фрагменте спектра СО магниевого чугуна с содержанием магния 0.14 мас.% и алюминия 0.2 мас.% отчетливо наблюдаются линии флуоресценции этих элементов, что свидетельствует о возможности количественного измерения их интенсивности без вакуумирования. В участках спектра, свободном от линий флуоресценции, наблюдаются сильные пики структурных отражений Sc-K $\alpha$ , K-K $\alpha$ , Cl-K $\alpha$  переизлучателя. Ясно, что по этим пикам можно с большой точностью проводить количественный рентгенофазовый анализ на содержание цементита Fe<sub>3</sub>C.

Остановимся вначале на экспериментальных данных, полученных по интенсивности флуоресценции легких элементов в некоторых категориях материалов (табл. 1).

Таблица 1

Интенсивность фона  $I_{\phi}$ , имп. концентрационная чувствительность  $\frac{\partial I}{\partial C}$ , имп./мас.%  
и предел обнаружения  $C_{\min}$ , мас.% легких элементов для некоторых категорий материалов.  
Время накопления спектра 300 с

Материал	Сталь, чугун			Латунь, бронза			Сплавы алюминия		
	$I_{\phi}$	$\frac{\partial I}{\partial C}$	$C_{\min}$	$I_{\phi}$	$\frac{\partial I}{\partial C}$	$C_{\min}$	$I_{\phi}$	$\frac{\partial I}{\partial C}$	$C_{\min}$
S	720	23010	0.0035	–	–	–	–	–	–
P	570	12440	0.0057	350	5940	0.0094	–	–	–
Si	670	3290	0.024	670	5335	0.0146	1370	4385	0.025
Al	680	1465	0.053	1050	2420	0.040	–	–	–
Mg	580	645	0.112	–	–	–	1730	2240	0.056

По достигнутым значениям пределов обнаружения за 300 с воздушный прибор с маломощной трубкой вполне соответствует стационарным вакуумным анализаторам большой мощности и при этом выигрывает у них в удобстве и экспрессности измерений. Особенно эти преимущества проявляются при измерениях порошковых и жидких проб.

Принципиальным отличием предложенной схемы от всех существующих на сегодняшний день является то, что она обеспечивает количественный анализ легких элементов по структурным отражениям соответствующих фаз. Таким образом, мы заменяем определение углерода по спектру флуоресценции количественным фазовым анализом цементита.

Настройка коллимационной системы на выбранные два диапазона с отражениями цементита обеспечила высокую чувствительность его определения. Действительно, в структурном диапазоне спектра отчетливо проявляется высокая чувствительность структурных отражений цементита к изменению содержания углерода в

стали: интенсивность рассеянной линии Sc-K $\alpha$  (диапазон 2) для образцов стали с содержанием углерода 0.053 и 1.4 мас.% различается в два с половиной раза, а линии K-K $\alpha$  (диапазон 1) – в полтора раза. Такая чувствительность обеспечивает низкий предел обнаружения и высокую точность определения содержания углерода экспресс-методом при измерениях по градуировочным функциям. Экспериментально получен для комплекта ГСО 127 серии фоновый сигнал  $I_{\phi}=2900$  имп. при концентрационной чувствительности  $\frac{\partial I}{\partial C} = 7368$  имп./мас.% и пределе обнаружения  $C_{\min} = 0.0312$  мас.% углерода при времени накопления спектра 120 с. Определение углерода в образцах 127 по калибровочной функции, построенной только по образцам этой серии характеризуется стандартным отклонением  $S = 0.025$  мас.%. Применимость измерений углерода по структурным отражениям цементита для стандартных образцов других серий иллюстрируется данными табл. 2.

Таблица 2

Величина систематической ошибки  $\Delta C$  и стандартное отклонение  $S$   
при измерениях ГСО различных комплектов по калибровочной функции 127 комплекта

Номер комплекта	Количество образцов	$\Delta C$ , мас.%	$S$ , мас.%
138	5	-0.0464	0.028
154	8	+0.020	0.032
УГ	5	-0.0083	0.035
53	5	-0.021	0.038

Как и следовало ожидать, результаты измерений других серий ГСО характеризуются не только более высоким стандартным отклонением, но и содержат небольшую систематическую ошибку. Формулы для расчета приведены ниже:

$$\Delta C = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (C_{\text{изм}} - C_{\text{пасп}}),$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (C_{\text{изм}}^2 - (C_{\text{пасп}} - \Delta C)^2)}{n-1}},$$

где  $C_{\text{изм}}$  и  $C_{\text{пасп}}$  – соответственно измеренное и паспортное значения.

Если при измерениях по «собственной» калибровочной функции получаемая точность 0.025 мас.% вполне соответствует точности известных методов определения углерода, то при измерениях по «чужой» калибровочной функции необходимо учитывать систематическую ошибку.

На рис. 3 приведена калибровка для измерения углерода по интенсивности линии Sc-K $\alpha$  ( $d = 1.69 \dots 1.89 \text{ \AA}$ ), построенная в диапазоне 0.053...1.4 мас.% по стандартным образцам 127 серии и дополненная для расширения диапазона до 1.83 мас.% тремя образцами из других серий. Несмотря на такое расширение калибровки, величина стандартного отклонения возросла

незначительно – от 0.025 до 0.037 мас.% и вполне пригодна для измерений в этом расширенном диапазоне. С трудностями мы столкнулись при анализе легированных конструкционных сталей

серии 130, в которых содержание основных примесей достигает нескольких процентов: Ni – 4.4 мас.%; Cr – 1.99 мас.%; Mn – 1.87 мас.%; W – 1.39 мас.% и т. д.

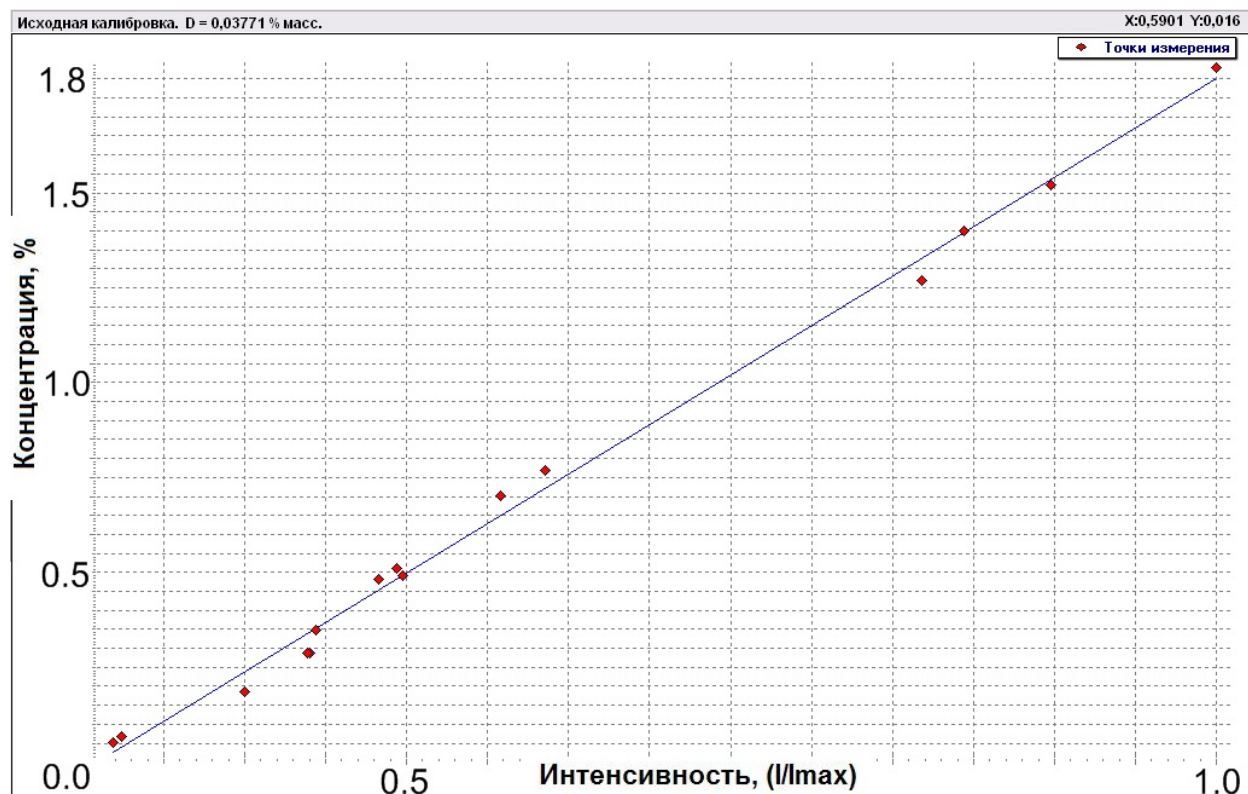


Рис. 3. Градуировочная функция для измерения углерода в низколегированных сталях по структурным отражениям цементита в диапазоне  $d = 1.69 \dots 1.89 \text{ \AA}$ . Линия Sc-K $\alpha$

Калибровочная функция по структурным отражениям в диапазоне  $d = 1.69 \dots 1.89 \text{ \AA}$  для этой серии вообще не получается, вероятно, из-за наложения отражений от многокомпонентных фаз. Однако по диапазону  $d = 2.2 \dots 2.4 \text{ \AA}$  (линия K-K $\alpha$ ) удастся получить приемлемую калибровку с величиной стандартного отклонения  $S = 0.06 \text{ мас.}\%$ , что достаточно для предварительных экспрессных измерений для данной категории материала.

Таким образом, без вакуумирования образца и каналов спектрометра возможен экспресс-анализ легких элементов от магния с пределом обнаружения на уровне  $\sim 0.01 \text{ мас.}\%$ . Определение более легких элементов, например, углерода в сталях, может быть выполнено по структурным отражениям соответствующих фаз, расположенных в свободных от аналитических линий участках рентгенофлуоресцентного спектра.

К недостаткам следует отнести чрезвычайную сложность в изготовлении и юстировке схемы. Для обеспечения точной настройки на заданные диапазоны приходится применять эталонные образцы. Несмотря на это, мы надеемся, что рассмотренная схема послужит основой для создания простых рентгеновских экспресс-анализаторов, предназначенных для решения, наряду с определением элементного состава, конкретных аналитических задач: определения

минералов в рудах, химических соединений в смесях и т. д.

### 3. АЛГОРИТМ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДА

По таблицам межплоскостных расстояний основных кристаллографических фаз находят диапазоны  $d, \text{ \AA}$ , в которых присутствуют сильные отражения интересующей фазы и отсутствуют отражения других фаз. Для квазибинарной системы Fe<sub>3</sub>C –  $\alpha$ -Fe таких диапазонов два:

1.  $d = 2.20 \dots 2.40 \text{ \AA}$ ;
2.  $d = 1.69 \dots 1.89 \text{ \AA}$ ,

в которых есть отражения Fe<sub>3</sub>C и нет отражений  $\alpha$ -Fe.

По уравнению Вульфа-Брэгга рассчитывают для каждого диапазона длину волны линии переизлучателя, угол рассеяния этой линии образцом и угловую расходимость коллимационного устройства для получения заданного диапазона  $d, \text{ \AA}$ . Причем эти отражения должны располагаться в тех участках спектра флуоресценции, где нет аналитических линий элементов образца.

Юстировку проводят по эталонным веществам, которые имеют структурные отражения вблизи краев заданного интервала  $d$ .

Таким образом может быть осуществлена настройка на одну или несколько интересующих фаз

в смесях, минералах, породах и т.д., и их количественный фазовый анализ может производиться совместно с РФА по одному спектру.

### ВЫВОДЫ

Разработан метод рентгеновского анализа легких элементов без вакуумирования рабочего объема спектрометра. Достигнутые пределы обнаружения легких примесей с атомным номером  $Z \geq 12$  (Mg) позволяют проводить экспресс-анализ черных и цветных металлов в соответствии с ГОСТ на РФА.

Определение более легких элементов возможно по структурным отражениям соответствующих им фаз. Для низколегированных сталей доказана возможность экспресс-анализа углерода по структурным отражениям цементита с точностью 0.025 мас.%.  
Простота и удобство измерений открывают перспективы применения безвакуумных приборов в промышленности.

Авторы благодарят фирмы «Элватех» (Киев), «Укррентген» (Харьков) за сотрудничество.

Авторы благодарят фирмы «Элватех» (Киев), «Укррентген» (Харьков) за сотрудничество.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. A.T. Ellis. *Handbook of x-Ray Spectrometry. Ch. 3: Energy-Dispersive x-ray Fluorescence Analysis Using x-ray Tube Excitation*, 2001.
2. T. Arai. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Ch. 1: Measurement of Soft and Ultrasoft X-Rays*. Berlin Springer Verlag, 2006.
3. Б.Д. Калинин, А.В. Руднев // *Аналитика и контроль*. 2011, т. 15, №3, с. 332-338.
4. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*. М.: МИСИС, 1994, с. 320.
5. К.В. Анисович. *Перспективы повышения чувствительности флуоресцентного рентгено-спектрального анализа. Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. Л.: «Машиностроение», 1980, с. 61-70.
6. В.П. Афонин, Н.И. Комяк, В.П. Николаев, Р.И. Плотников. *Рентгенофлуоресцентный анализ* / Под ред. Н.Ф. Лосева. Новосибирск: «Наука», 1991.
7. I.F. Mikhailov, A.A. Baturin, A.I. Mikhailov, S.S. Borisova. Contrast Enhancement of X-Ray Fluorescence Spectra Using a Secondary Two-Layer Radiator // *Functional Materials*. 2011, v. 18, N 2.

Статья поступила в редакцию 28.12.2012 г.

### ВИЗНАЧЕННЯ ЛЕГКИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЗА КОМБІНОВАНИМИ СПЕКТРАМИ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ ТА ДИФРАКЦІЇ

*I.Ф. Михайлов, О.А. Батурин, О.І. Михайлов, Л.П. Фоміна*

Розроблено метод аналізу матеріалів за комбінованими спектрами рентгенівської флуоресценції та дифракції. На прикладі стандартних зразків низьколегованих сталей показано, що спеціально розрахована рентгенооптична схема із вторинною мішенню дозволяє зменшити до  $X = 5...6$  мм відстань від зразка до детектора і отримати структурні відбиття фаз, що контролюються (цементиту та фериту) в ділянках рентгенофлуоресцентного спектра, вільних від аналітичних ліній зразка, що досліджується. Це надає змогу здійснювати кількісний фазовий аналіз цементиту ( $Fe_3C$ ) за інтенсивністю структурних відбиттів, а за його результатами визначити вміст вуглецю в сталі. Усі інші елементи визначаються за інтенсивністю ліній флуоресценції, при цьому за рахунок малої відстані  $X$  ліміти визначення легких елементів в сталях, бронзах та алюмінієвих сплавах, отримані на портативному безвакуумному аналізаторі, близькі до значень для потужних вакуумних приладів РФА.

### DETERMINATION OF LIGHT ELEMENT CONTENT BY COMBINED X-RAY FLUORESCENCE AND DIFFRACTION SPECTRA

*I.F. Mikhailov, A.A. Baturin, A.I. Mikhailov, L.P. Fomina*

The method was developed for analysis of materials using the combined spectra of X-ray fluorescence and diffraction. By the example of low-alloyed steel standards, it was shown that the specially calculated X-ray scheme with a secondary target allowed reducing the distance between the sample and the detector to  $X = 5...6$  mm and obtaining the structure reflections of phases under control (cementite and ferrite) in the ranges of the X-ray fluorescent spectrum free of analytical lines for the sample analyzed. That gives a possibility to carry out the quantitative phase analysis for cementite ( $Fe_3C$ ) by intensities of structure reflections, and using these data to determine the carbon content in the steel. All the rest elements are determined by fluorescence line intensities; due to the small  $X$  distance, the thresholds of detectability obtained using the portable non-vacuumed analyzer for light elements in steels, bronzes, and aluminium alloys, are found to be similar to the values for powerful vacuumed XRF instruments.