

压片-X 射线荧光光谱法测定铁合金中主次元素含量

卜兆杰¹, 苏加强², 黄健强¹, 寇德祥¹, 王晓旋¹, 杨建刚¹

(1. 兰州兰石检测技术有限公司, 甘肃 兰州 730300)

(2. 兰州工业研究院, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 铁合金是指炼钢时作为脱氧剂、合金添加剂等加入铁水中使钢具备某种特性或达到某种要求的冶金产品, 是铁与一种或几种元素组成的合金, 主要用于钢铁冶炼, 其成分直接影响冶炼质量。铁合金成分分析主要包括湿法分析和仪器分析。目前主要采用的铁合金分析方法存在不足, 包括操作复杂、分析周期长、样品消解必须完全等, 而一些铁合金消解不完全, 给仪器分析造成困难。采用粉末压片法制样, 形成一定厚度的光滑平整的压片试样, 可直接在 X 射线荧光光谱仪上测量, 并分别测定硅铁、锰铁、硅锰合金、铬铁、钼铁、钒铁、铌铁粉末混合后的主次元素含量, 利用不同制造商提供的标准样品制作工作曲线, 通过曲线线性情况, 验证矿物效应影响不显著; 将初始试样研磨后分别通过最大孔径为 150, 104, 74, 53 μm 的筛网, 再与一定比例的微晶纤维素和硬脂酸混匀后, 经压样机压片制成粉末压片试样, 压片试样在 X 射线荧光光谱仪上测量, 验证主次元素荧光强度, 最终确定当组成试样的粉末最大粒径小于 74 μm 时, 粉末压片试样的荧光强度趋于稳定, 粒度效应对分析结果的影响可以基本消除, 能满足不同种类铁合金中对主次元素含量的检测要求。

关键词: 快速分析; 粉末压片; 铁合金; 光谱法

中图分类号: O657.34; TG141 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)08-0681-04

引用格式: 卜兆杰, 苏加强, 黄健强, 等. 压片-X 射线荧光光谱法测定铁合金中主次元素含量[J]. 中国材料进展, 2023, 42(8): 681-684.

BU Z J, SU J Q, HUANG J Q, *et al*, Determination of Major and Minor Elements in Ferroalloys by Tablet Pressing X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Materials China, 2023, 42(8): 681-684.

Determination of Major and Minor Elements in Ferroalloys by Tablet Pressing X-ray Fluorescence Spectrometry

BU Zhaojie¹, SU Jiaqiang², HUANG Jianqiang¹, KOU Dexiang¹,
WANG Xiaoxuan¹, YANG Jiangang¹

(1. LS Test Technology Co., Ltd., Lanzhou 730300 China)

(2. Lanzhou Research Institute of Industry, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Ferroalloys refer to metallurgical products added to molten iron as deoxidizers, alloy additives, *etc.* during steelmaking. Their compositions directly affect the smelting quality and steel characteristics. The composition analysis methods of ferroalloys mainly include wet analysis and instrumental analysis. Currently used ferroalloy analysis methods have the shortcomings including complex operations, long analysis cycles, and the need for complete sample digestion. Some ferroalloys have incomplete digestion, which makes analysis difficult. We use the powder compression method to form smooth and flat compression samples, which can be directly detected by X-ray fluorescence instrument. The primary and secondary element contents of silicon iron, manganese iron, silicon manganese alloy, chromium iron, molybdenum iron, vanadium iron, and niobium iron powder after mixing are measured separately. Working curves are made comparing with the standard samples from different manufacturers, and the mineral effect is verified to be insignificant via calculating the linearity of the curves. Grind the initial sample and through the maximum apertures of 150, 104, 74, 53 μm , respectively. After mixing the powder sample with the adhesive, powder tablets are molded and then detected on the X-ray fluorescence instrument. It

is determined that when the maximum particle size of the powder is less than 74 μm , the fluorescence intensity of the tablet samples tends to stabilize, and the effect of particle size on the analysis results can be basically eliminated. This research can meet the detection requirements for the content of primary and secondary elements in different types of ferroalloys.

收稿日期: 2020-11-07 修回日期: 2022-04-17

第一作者: 卜兆杰, 男, 1982 年生, 高级工程师

通讯作者: 苏加强, 男, 1981 年生, 高级工程师,

Email: 531641828@qq.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202011012

Key words: rapid analysis; power pressed method; ferroalloy; spectrometry

1 前 言

在炼钢过程中,铁合金可以用作脱氧剂、合金添加剂和孕育剂。用作脱氧剂时可脱除钢水中的氧,某些铁合金还可脱除钢中的其他杂质,如硫、氮等。铁合金作为脱氧剂应用最广泛的种类有硅锰合金、锰铁和硅铁。用作合金添加剂时,是按钢种成分要求添加不同种类铁合金到钢内以改善钢的性能,常用品种有:锰铁、铬铁、硅铁、钨铁、钼铁、钒铁、钛铁、镍铁、铌铁、硼铁、磷铁等。将铁合金用作铸造孕育剂时,是在冶炼浇铸前将之加进铁水中以改善铸件的结晶组织。

目前,铁合金成分分析主要采用湿法分析、电感耦合等离子体发射光谱法^[1]及原子吸收分光光度法^[2]等方法。其中湿法分析操作复杂、分析周期长,不能满足快速检测的需要;使用 ICP 及 AAS 仪器分析铁合金中。低含量组分,样品消解必须完全,而一些铁合金很难消解,给仪器分析造成困难。X 射线荧光光谱法^[3]作为一种较为成熟的成分分析技术,因具有多元素同时测定、测量元素含量范围宽、精密度高、分析速度快等特点,已广泛应用于冶金、地质、化工、生物、环境和半导体电子工业等领域以及各类分析化学实验室。鲍希波等^[4]采用熔片制样,用 X 射线荧光光谱仪对硅铁合金中 Si, Fe, Mn, Al, Ca 等元素同时进行测定。郭伟^[5]采用便携式 X 射线荧光光谱法分析仪开展铁合金主元素的快速分析研究,重点讨论了铬铁、锰铁、镍铁和钨铁合金样品的分析方法和结果。关乃杰

等^[6]采用二元比例 X 射线荧光光谱法测定铁钡氧体 BaFe₁₂O₁₉ 中 Fe 和 Ba 的含量,为铁钡氧体 BaFe₁₂O₁₉ 的定量分析建立了一种新的分析方法。但是多数文献仅针对某一类铁合金进行分析研究,并且便携式 XRF 分析只是半定量分析方法。

作者研究组采用压片制样 X 射线荧光光谱法测定硅铁、锰铁、铬铁、钼铁、钒铁、硅锰合金中主元素的含量,这样不但有望降低检测成本、缩短分析周期,还能最大程度消除化学前处理中的人为因素,提高测试的准确度及可靠性。

2 实 验

2.1 实验仪器及试剂

实验所用的仪器和试剂有:荷兰马尔文帕纳克公司 Axios PW4400 型 X 射线荧光光谱仪,最大功率 4 kW,铈靶钨端窗 X 射线光管;梅特勒托利多万分之一电子天平;上海铸金公司振动研磨机 ZHM-1;上海铸金公司压样机 ZHY-401;上海一恒公司电热恒温鼓风干燥箱;河南天禾机械公司 150, 104, 74, 53 μm 检验筛;微晶纤维素 (C₆H₁₀O₅)_n (分析纯);硬脂酸 C₁₈H₃₆O₂ (分析纯)。

荧光光谱仪工作功率 3 kW、P10 氩甲烷混合气体流量控制在 1.0 L/h、压力控制在 0.75 MPa 左右,室内温度为 20~23 ℃。不同种类铁合金分析元素的测量条件见表 1。标准样品在 (105±3) ℃ 干燥 2 h 后置于干燥器备用。

表 1 不同种类铁合金分析元素的测量条件
Table 1 Measurement conditions for analysis of elements in different types of ferroalloys

Ferroalloy	Element	Line	Crystal	Collimator /μm	Detector	Voltage /kV	Current /mA
Ferrosilicon	Si	Kα	PF002	300	Flow	50	60
	P	Kα	Ge111	300	Flow	25	100
	Mn	Kα	LiF200	300	Flow	50	60
	Ca	Kα	LiF200	300	Flow	30	100
	Fe	Kα	LiF200	300	Scint	50	60
Ferro- manganese	Mn	Kα	LiF200	300	Flow	50	60
	P	Kα	Ge111	300	Flow	30	100
	Si	Kα	PF002	300	Flow	30	100
	Fe	Kα	LiF200	300	Scint	50	60

续表

Ferroalloy	Element	Line	Crystal	Collimator / μm	Detector	Voltage /kV	Current /mA
Ferro silicon manganese	Mn	K α	LiF200	300	Flow	50	60
	P	K α	Ge111	300	Flow	30	100
	Si	K α	PF002	300	Flow	30	100
	Fe	K α	LiF200	300	Scint	50	60
Ferrochrome	Cr	K α	LiF200	300	Flow	50	80
	P	K α	Ge111	300	Flow	25	100
	Si	K α	PF002	300	Flow	25	100
	Fe	K α	LiF200	300	Scint	60	50
Ferro- molybdenum	Mo	K α	LiF200	300	Flow	60	50
	P	K α	Ge111	300	Flow	30	100
	Si	K α	PF002	300	Flow	30	100
	Cu	K β	LiF200	300	Scint	60	50
	Fe	K α	LiF200	300	Scint	60	50
Ferrovanadium	V	K α	LiF200	300	Flow	50	60
	P	K α	Ge111	300	Flow	24	125
	Si	K α	PF002	300	Flow	24	125
	Mn	K α	LiF200	300	Flow	60	50
	Fe	K α	LiF200	300	Scint	50	60
Ferroniobium	Nb	L α	Ge111	300	Flow	30	100
	Ta	K α	LiF200	300	Scint	60	50
	Al	K α	PF002	300	Flow	30	100
	Si	K α	PF002	300	Flow	30	100
	Fe	K α	LiF200	300	Scint	60	50

2.2 实验方法

称取 50 g 已缩分后的铁合金试样放入研磨机中研磨 1 min 后倒出, 通过 74 μm 标准筛筛分样品, 未通过 200 μm 的样品, 再次放入研磨机研磨, 直至样品全部过筛, 混匀。

称取 7.0000 g 过筛后的铁合金样品、2.0000 g 微晶纤维素、0.2000 g 硬脂酸, 放入研磨机中研磨后倒出, 粉末样品放入压样机模具中, 在 30 t 压力下保压 30 s, 制成有一定厚度的光滑平整的压片试样。用洗耳球吹去表面杂质后把样品放入荧光仪的 $\Phi 27$ mm 样品杯中, 用塑料压环固定好, 选择荷兰马尔文帕纳克公司的 Super Q 程序测定铁合金中主次元素含量。

3 结果与讨论

3.1 基体效应

基体效应是荧光分析中引起误差的主要原因之一。按表 1 仪器测量条件测定铁合金标准样品各元素信号的强度,

仪器工作软件采用综合数学校正公式进行校正, 如式(1):

$$C_i = s \times (I_i + \beta_{ij} \times I_j) \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times C_j) + k \quad (1)$$

式中: C_i 和 C_j 分别为测量元素和影响元素的浓度; s 和 k 分别为校准曲线的斜率和截距; I_i 和 I_j 为测量元素和影响元素的 X 射线荧光强度; α_{ij} 为理论 α 影响系数; β_{ij} 为谱线重叠校正系数。

3.2 粒度效应及矿物效应分析

铁合金粉末粒径直接会影响 X 射线荧光强度, 测量元素的 X 射线荧光强度随着粒径变小而增加。作者研究组选择不同种类的铁合金(以硬度较大的铬铁试验)试样分别与粘合剂混合放入振动研磨机中, 通过控制研磨时间并过筛来粗略控制研磨颗粒尺寸, 过筛孔径分别为 150, 104, 74, 53 μm , 并使用 X 射线荧光光谱法对铁合金中主量元素的荧光强度进行测试。结果发现, 粉末最大粒径小于 74 μm 时, 其荧光强度趋于稳定。测试结果见表 2。

表 2 不同粒径的铬铁样品中主量元素的荧光强度对比

Table 2 The influence of samples particle size on measured values of ferroalloy

Ferroalloy	Element	150 μm	104 μm	74 μm	53 μm
Ferrochrome	Cr/kcps	387	421	442	438

矿物效应是指由于所进原料的产地不同,如果各地矿物结构差异大,各种物料之间的矿物效应也将对分析结果产生影响。作者采取不同产地的标准样品制作了工作曲线,工作曲线相关系数小于 0.999,曲线线性满意,说明压片-X 射线荧光光谱法不受矿物效应的影响。

3.3 方法准确度及精密度

采用本方法对某生产样品重复测量 7 次,统计分析结果,发现相对标准偏差在 5.0% 以内,方法精密度较好,按测试方法,随机选取不同铁合金样品,通过本方法与湿法比对,结果与湿法分析基本吻合,见表 3。

表 3 X 射线荧光光谱法准确度实验结果(w / %)

Table 3 Experimental results of accuracy of X-ray fluorescence spectroscopy

Ferroalloy	Method	Measured Contents				
	Element	Si	P	Mn	Ca	
Ferro silicon	This method	76.24	0.022	0.069	0.47	
	wet process	76.46	0.021	0.071	0.45	
Ferromanganese	Element	Mn	P	Si	—	
	This method	80.24	0.16	1.26	—	
Ferro silicon manganese	wet process	80.44	0.17	1.24	—	
	Element	Mn	P	Si	—	
Ferrochrome	This method	56.60	0.27	18.72	—	
	wet process	56.76	0.26	18.88	—	
Ferromolybdenum	Element	Cr	P	Si	—	
	This method	59.65	0.025	2.43	—	
Ferrovanadium	wet process	59.85	0.023	2.48	—	
	Element	Mo	P	Si	Cu	
Ferrovanadium	This method	57.66	0.039	0.052	0.28	
	wet process	57.60	0.040	0.053	0.28	
Ferrovanadium	Element	V	P	Si	Mn	
	This method	50.55	0.081	0.72	0.40	
Ferrovanadium	wet process	50.79	0.083	0.74	0.39	
	Element	Nb	Ta	Al	Si	
Ferrovanadium	This method	65.46	0.080	1.46	1.22	
	wet process	65.82	0.085	1.51	1.26	

4 结 论

选用铁合金(硅铁、锰铁、硅锰合金、铬铁、钼铁、钒铁、铌铁)标准样品分析,采用粉末压片制样,并进行相应的基体校正及元素间相互干扰的校正,建立了铁合金(硅铁、锰铁、硅锰合金、铬铁、钼铁、钒铁、铌铁)快速分析主次含量的 X 射线荧光光谱法。其中 X 射线荧光强度随着粉末粒径变小而增加,当研磨最大粒径大于 74 μm 时, X 射线荧光强度趋于稳定;采取不同产地的标准样品制作工作曲线,工作曲线线性满意,说明此法不受矿物效应的影响,本方法的准确度与精密度满足定量分析要求。

参考文献 References

[1] 邵海舟,刘成花. 冶金分析[J], 2011, 31(12): 54-57.
SHAO H Z, LIU C H. Metallurgical Analysis[J], 2011, 31(12): 54-57.

[2] 蒋天怡,杜梅,许涛. 稀土[J], 2008, 29(6): 79-81.
JIANG T Y, DU M, XU T. Chinese Rare Earths[J], 2008, 29(6): 79-81.

[3] 吉昂,陶光仪,卓军,等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
JI A, TAO G Y, ZHUO J, et al. X-ray Fluorescence Spectrometry [M]. Beijing: Science Press, 2003.

[4] 鲍希波,石毓霞,赵靖,等. 冶金分析[J], 2010. 30(5): 14-18.
BO X B, SHI Y X, ZHAO J, et al. Metallurgical Analysis[J], 2010, 30(5): 14-18.

[5] 郭伟. 铁合金 X 荧光分析技术的研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2008.
GUO W. Studies of the X-ray Fluorescence Analysis Technique on Ferroalloy[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2008.

[6] 关乃杰,邓玉福,谷珊,等. 光谱学与光谱分析[J], 2013, 33(10): 2858-2860.
GUAN N J, DENG Y F, GU S, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis[J], 2013, 33(10): 2858-2860.

(编辑 张雨明)