

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В ФЕРРОМАРГАНЦЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

В.Н. Самопляс, Н.Н. Гаврилюков

ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат»
654043, Новокузнецк, Кемеровской области
rslczl@zsmk.ru

Поступила в редакцию 15 марта 2011 г.

Проведена экспериментальная оценка влияния содержания углерода на интенсивность рентгенофлуоресцентного излучения линии K_{α} марганца в ферромарганце. Полученные результаты подтверждают наличие такого влияния и возможность получения единого градуировочного графика для анализа трех типов ферромарганца при использовании корректировочного коэффициента.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, ферромарганец.

Самопляс Виктория Николаевна – ведущий инженер ЦЗЛ ОАО «ЗСМК».

Область научных интересов: спектральный и рентгеноспектральный анализ, определение газов в металле.

Автор 25 публикаций.

Гаврилюков Николай Николаевич – начальник отдела ЦЗЛ ОАО «ЗСМК».

Область научных интересов: спектральный и рентгеноспектральный анализ.

Автор 32 публикаций.

Ферросплавы являются важным компонентом технологии металлургического производства. Основу данных сплавов составляет железо и один-два легирующих элемента. Кроме них присутствуют примесные элементы, которые могут быть «вредными» при производстве чугуна и стали.

В черной металлургии ферросплавы широко используются для раскисления, десульфурзации и легирования стали, с целью улучшения её свойств, таких как, твердость, износостойкость, стойкость к коррозии и окислению. В цветной металлургии - в качестве шихтовых материалов при выплавке сплавов на основе меди и алюминия, а также для изготовления покрытий (обмазок) сварочных электродов [1].

Наиболее широкое применение в черной металлургии имеют марганцевые сплавы. Согласно классификации, приведенной в работе [1], к ним относят: ферромарганец, металлический марганец, азотированный марганец, ферросиликомарганец. По ГОСТ 4755-91 [2] выделяют три типа ферромарганца: низкоуглеродистый (до 0,2 % мас. С), среднеуглеродистый (1-2 % мас. С) и высокоуглеродистый (5-7 % мас. С).

При выплавке ферросплавов используют различные технологии производства и типы марганцевых руд. Высокоуглеродистый ферро-

марганец выплавляют в доменных печах. Металлотермическим и электролитическим способом выплавляют низко- и среднеуглеродистые ферросплавы, а также марганец металлический и азотированный [1]. В зависимости от исходного сырья, способа производства того или иного сплава, режимов охлаждения жидкого металла и кристаллизации слитков компоненты, входящие в состав ферросплава, взаимодействуя между собой, формируют гетерофазную структуру металла, с различной температурой плавления, плотностью, фазовым составом.

Основной структурой, составляющей высокоуглеродистый ферромарганец ФМн78, является двойной карбид $(Mn, Fe)_7C_3$ (80 % всего объема слитка). Кроме того, присутствуют сложный карбид $(Mn, Fe)_{23}C_6$ (от 5 до 10 % об.), фосфид $(Mn, Fe)_3P$ и твердый раствор железа, кремния и фосфора в марганце. В структуре среднеуглеродистого ферромарганца на фоне твердого раствора железа и кремния наблюдаются мелкие выделения сложного карбида типа $(Mn, Fe)_{23}C_6$ [3].

Точное знание химического состава используемых ферросплавов обеспечивает достижение требуемых характеристик продукции при оптимальных затратах сырья. Методы «мокрой химии», применяемые при анализе ферро-

сплавов, обладают высокой точностью, однако длительны и трудоёмки.

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ является наиболее удобным и широко применяемым методом для определения химического состава ферросплавов. Однако сложный фазовый и химический состав марганцевых сплавов вызывает определенные трудности при их анализе. Можно выделить три основные проблемы: подготовка проб к анализу, наличие на отечественном рынке лишь пяти государственных стандартных образцов (ГСО) состава ферромарганца и учет межэлементных влияний.

Для обеспечения входного контроля ферросплавов была разработана методика рентгенофлуоресцентного спектрального анализа [4, 5]. При этом было выявлено, что различные типы марганцевых ферросплавов (высокоуглеродистый, среднеуглеродистый, низкоуглеродистый) невозможно анализировать по единым градуировочным графикам. Абсолютная погрешность определения содержания марганца, в этом случае, составляет от 2 до 4 % мас. Было сделано предположение, что это связано именно с различием в содержании углерода [5]. К аналогичным выводам пришли авторы работы [6]. Главным отличием исследования, проведенного в работе [6], является способ подготовки проб: сплавление ферромарганца с чистым железом. В нашем случае, порошковые пробы прессуются в подложку из борной кислоты [4]. Поскольку в процессе сплавления происходит изменение физических свойств образцов, влияющих на аналитический сигнал, то необходимо проведение аналогичного исследования для порошковых проб.

Из-за отсутствия канала углерода в имеющихся в лаборатории спектрометрах, мы не могли напрямую проверить и учесть влияние данного элемента. Поэтому анализ трех типов

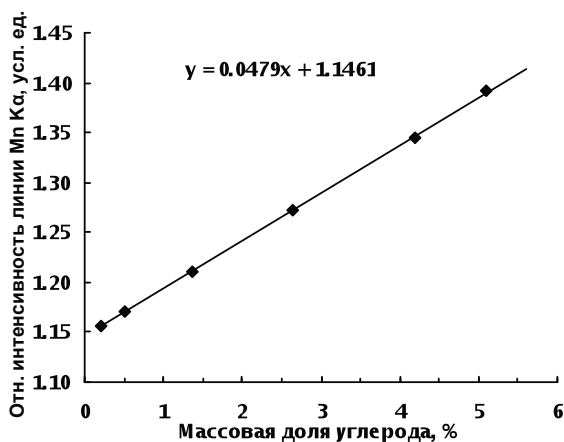


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности линии K_{α} марганца в ферромарганце от массовой доли углерода в образцах

ферромарганца (низко-, средне- и высокоуглеродистого) проводили по трем отдельным градуировочным графикам. Однако такой способ имеет следующие недостатки.

Во-первых, выпускается только пять ГСО состава ферромарганца для химического анализа (не предназначенных для рентгеноспектрального анализа): два - с низким содержанием углерода (Ф29б, Ф5в), один - среднеуглеродистый (Ф6б), два - высокоуглеродистых (Ф7в, Ф7г). Последние представляют собой разные выпуски одного ГСО и практически идентичны по химическому составу. Из-за различного содержания углерода использовать их для построения единой градуировочной характеристики невозможно. Таким образом, построение градуировочных характеристик для каждого типа ферромарганца выполняется по минимальному числу стандартных образцов, с привлечением предварительно проанализированных другими методами рабочих проб.

Во-вторых, при поступлении в лабораторию проб ферросплавов неизвестного типа возможен ошибочный анализ из-за неправильного выбора градуировки. Для исключения систематической погрешности необходимо проводить определение содержания углерода другим методом. Это увеличивает время и затраты на проведение анализа.

Учитывая вышесказанное, было принято решение о проведении работы с целью:

- проверки достоверности наличия влияния углерода;
- исследования возможности построения единой градуировочной характеристики для трех типов ферромарганца при учете этого влияния;
- оценке целесообразности приобретения канала углерода в спектрометре для анализа ферросплавов.

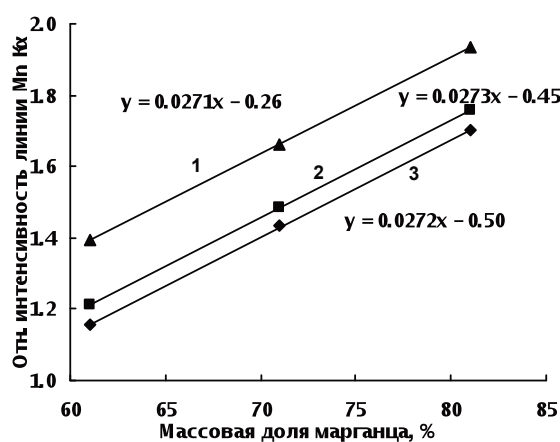


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности линии K_{α} марганца от массовой доли марганца для трех типов смесей с различным содержанием углерода $C_{угл}$, мас. %: 1 - 0.20; 2 - 1.36; 3 - 5.10

Таблица 1

Исходные материалы и состав синтетических смесей, применявшихся в эксперименте

Шифр пробы	Масса компонентов, г			Массовая доля элементов в смеси, %		
	ГСО Ф76	ГСО Ф56	Железо карбонильное	Mn	C	Fe
61-1	1.16	32.10	18.72	61.00	0.20	37.97
61-2	3.56	30.11	18.32	61.00	0.51	37.68
61-3	10.13	24.64	17.22	61.00	1.36	36.89
61-4	20.05	16.39	15.56	61.00	2.64	35.69
61-5	32.08	6.38	13.54	61.00	4.19	34.24
61-6	39.10	0.52	12.35	61.00	5.10	33.39
71-1	1.06	37.63	13.33	71.00	0.20	27.84
71-2	10.04	30.15	11.82	71.00	1.36	26.76
71-3	39.07	5.99	6.94	71.00	5.10	23.24
81-1	1.03	43.07	7.91	81.00	0.20	17.70
81-2	9.99	35.60	6.40	81.00	1.36	16.62
81-3	39.01	11.46	1.53	81.00	5.10	13.11

Измерения проводили на приборе СРМ-25 с рентгеновской трубкой ЗРХВ2-Rh первого конструктивного исполнения, при напряжении 30 кВ, токе трубки 50 мА, времени экспозиции – 40 с. Выбор условий возбуждения и регистрации спектра подробно описан в [4].

Оценка влияния углерода проводилась в два этапа. На первом этапе были подготовлены синтетические смеси с одинаковым содержанием марганца и различным содержанием углерода. Порошковые пробы прессовали без связующего в подложку из борной кислоты с усилием 400 кН. Для приготовления смесей использовали ГСО ферромарганца Ф76, Ф56 и железо карбонильное ОСЧ 13-2 (ТУ 6-09-3000-78). Состав синтетических смесей приведен в табл. 1.

Для учета дрейфа спектрометра построение градуировочных графиков и анализ проб на СРМ-25 выполняется в относительном режиме. Используются относительные интенсивности, которые определяются как отношение интенсивности определяемого компонента в анализируемом образце к его интенсивности в реперном образце. Интенсивности в реперном образце измеряются с каждой партией анализируемых проб. Была получена зависимость относительной интенсивности спектральной линии марганца от содержания углерода для комплекта смесей с одинаковым содержанием марганца (61 % мас.) и различным содержанием углерода (рис. 1). Полученная зависимость подтверждает наличие влияния содержания углерода на интенсивность флуоресцентного излучения линии K_{α} марганца.

На следующем этапе были получены зависимости относительной интенсивности линии марганца от его концентрации для трех групп синтетических смесей с одинаковым содержанием углерода (рис. 2). Из графиков видно, что наблюдается практически параллельное смещение трех градуировочных зависимостей.

Используя угловой коэффициент зависимости интенсивности спектральной линии марганца от содержания углерода (рис. 1) в качестве коэффициента влияния углерода, была рассчитана скорректированная интенсивность линии марганца $I_{\text{Mnкорр}}$ для всего массива образцов

$$I_{\text{Mnкорр}} = I_{\text{Mn}} - K \cdot C_{\text{угл}}, \quad (1)$$

где I_{Mn} – измеренная относительная интенсивность излучения линии K_{α} марганца в образце; K – корректирующий коэффициент, полученный из зависимости рис. 1; $C_{\text{угл}}$ – массовая доля углерода в образце, %.

Используя скорректированную относительную интенсивность излучения линии марганца, получена единая градуировочная зависимость для трех групп синтетических смесей

$$C_{\text{Mn}} = 36.76 \left(\frac{I_{\text{Mn}} - K \cdot C_{\text{угл}}}{1.76 C_{\text{угл}} + 18.77} \right) + 18.77 = 36.76 I_{\text{Mn}} - \quad (2)$$

В табл. 2 приведены значения массовых долей марганца и углерода в образцах ферромарганца, соответствующие им значения измеренной относительной интенсивности излучения линии марганца I_{Mn} и значения массовой доли марганца, рассчитанные по единой градуировочной характеристике (2).

Таблица 2

Массовая доля марганца и углерода в ферромарганце, соответствующие значения измеренной относительной интенсивности линии марганца I_{Mn} , массовая доля марганца, рассчитанная по единой градуировочной характеристике (2)

Шифр пробы	Массовая доля марганца, %	Массовая доля углерода, %	I_{Mn}	Массовая доля марганца, рассчитанная по единой градуировочной характеристике, %
61-1	61.00	0.20	1.1562	60.92
61-3	61.00	1.36	1.2101	60.86
61-6	61.00	5.10	1.3919	60.96
71-1	71.00	0.20	1.4329	71.09
71-2	71.00	1.36	1.4828	70.88
71-3	71.00	5.10	1.6616	70.87
81-1	81.00	0.20	1.7000	80.91
81-2	81.00	1.36	1.7559	80.92
81-3	81.00	5.10	1.9334	80.86

Заключение

Подтверждено наличие влияния углерода на интенсивность флуоресцентного излучения линии K_{α} марганца при анализе прессованных порошковых проб ферромарганца, также как при сплавлении ферромарганца с чистым железом [6].

Для выбранных условий анализа можно определить корректировочный коэффициент, позволяющий учесть влияние углерода и получить единую градуировочную характеристику для трех типов ферромарганца.

Полученные результаты подтверждают целесообразность включения в комплект спектрометра канала углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. Учебник для вузов. М.: СП «Интермет Инжиниринг», 1999. 764 с.

2. ГОСТ 4755-91 (ИСО 5446-80). Ферромарганец. Технические требования и условия поставки. М.: Издательство стандартов, 1992. 10 с.

3. Контроль качества ферросплавов: Справочное издание / Ю.Л. Плинер [и др.] // М.: Металлургия, 1993. 208 с.

4. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ химического состава ферромарганца, марганца металлического и марганцевой лигатуры / В.Н. Самопляс [и др.] // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8, № 1. С. 42-50.

5. Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н., Орлова Л.И., Мандрыгин В.В. Анализ химического состава ферромарганца и марганцевой лигатуры на рентгеновском спектрометре СРМ-25 // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70, № 5. С. 16-22.

6. Coedo A.G. and Dorado M.T. Approach to the solution of carbon content influence in the X-ray fluorescence analysis of ferromanganese // Appl. Spectrosc. 1994. V. 48, № 6. P. 695-698.

EXPERIMENTAL ESTIMATION OF CARBON INFLUENCE IN ANALYSIS OF MANGANESE IN FERROMANGANESE BY X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

V.N. Samoplyas, N.N. Gavrilukov

*Open Joint Stock Company "West Siberian Iron and Steel Plant" (ZSMK)
16 Kosmicheskoye shosse, Novokuznetsk, Kemerovo region, 654043, Russia
rslczl@zsmk.ru*

Experimental estimation of influence of the carbon concentration on intensity of manganese in ferromanganese is spent. The received results confirm presence of influence and possibility to make common calibration curve for three types of ferromanganese using correction coefficient.

Key words: X-ray fluorescence spectroscopy, ferromanganese.