

УДК 543.422.8

В.А.Лукина (5 курс, СПбГУИТМО), Л.П.Коробейникова (СПбГУ), к.г.-м.н., с.н.с.

МЕТОДИКА РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Алюминий и его сплавы являются основными материалами в современном приборо- и авиастроении. Благодаря наличию в них различных легирующих элементов они значительно превосходят чистый алюминий по ряду свойств. Изменение содержания определенных легирующих элементов (даже на сотые доли процента) ведет к изменению структуры, физических и химических свойств алюминиевых сплавов, в результате чего сплав перестает соответствовать предъявляемым к нему требованиям. Поэтому точное определение элементного состава является важнейшим технологическим процессом при получении и переработке алюминиевых сплавов.

Традиционные химические методы анализа трудоемки и малоэкспрессны [1] и в условиях крупномасштабного производства не желаемы. Применение физических методов значительно ускоряет и удешевляет процесс анализа. Одним из перспективных методов экспрессного контроля состава вещества является метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА), который обладает рядом достоинств: многоэлементностью; широким диапазоном определяемых концентраций (10^{-4} -100%); экспрессностью; возможностью создания автоматических систем аналитического контроля (АСАК) [2]. Метод РСФА нашел широкое применение и развитие в геологии и черной металлургии, однако для алюминиевых сплавов методическое обеспечение в полной мере не разработано.

Одной из постоянных вредных примесей в алюминиевых сплавах является железо. Малые содержания железа значительно снижают пластические свойства и коррозионную стойкость алюминия. Содержание железа в алюминии и его сплавах чаще всего лежит в пределах от 0,001 до 1 % [3]. Именно в этом диапазоне определяемых элементов прекрасно работает метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.

В практике аналитических работ при определении малых содержаний тяжелых элементов в легких наполнителях хорошо зарекомендовал себя способ стандарта - некогерентно рассеянного излучения (стандарта - фона) [4]. При разработке методики определения железа в алюминиевых сплавах применен именно этот способ.

Рентгеноспектральное флуоресцентное определение железа основано, как известно, на зависимости величины интенсивности рентгеновской флуоресценции железа от его содержания в пробе. При измерениях в насыщенных слоях и постоянном составе матрицы интенсивность аналитической линии пропорциональна определяемому содержанию железа, а коэффициентом пропорциональности является величина $\eta_{Fe} = N_i^{Fe} / C_{Fe}$ - удельная интенсивность (скорость счета в расчете на 1% железа), которая зависит от состава пробы. Неоднозначность зависимости удельной интенсивности от состава наполнителя (так называемый, матричный эффект) учитывается с помощью измерения N_S^{HKG} - интенсивности (скорости счета) некогерентно рассеянного на пробе характеристического излучения анода рентгеновской трубки. Отношение скорости счета на аналитической линии железа (N_i^{Fe}) и скорости счета некогерентно рассеянного пробой излучения (N_S^{HKG}) при малых содержаниях анализируемого элемента практически однозначно зависит от содержания железа в пробе, независимо от наполнителя.

С ростом содержания начинает проявляться эффект избирательного поглощения первичного и рассеянного излучений, вследствие чего аналитический параметр $R_i = \eta_{Fe} / N_S^{HKG}$, который при низких концентрациях анализируемого элемента был постоянной величиной, начинает возрастать и практически линейно коррелирует с интенсивностью аналитической линии.

$$R_i = R_i^0 + \beta \cdot N_i^{Fe}, \quad (1)$$

где $R_i^0 = K_{CO}^{-1} = N_i^{Fe} / C_{Fe} (N_S^{HKG} - N_S^0)$ - величина, обратно пропорциональная коэффициенту, определяемому по стандартным образцам (СО) с низким значением C_{Fe} (% масс.); β - константа - угловой коэффициент прямой, аппроксимирующей зависимость $R(N_i^{Fe})$; N_S^0 - константа спектрометра.

Для определения железа из (1) получаем:

$$C_{Fe} = \frac{N_i^{Fe}}{N_S^{HKG} - N_S^0} \times \frac{1}{K_{CO}^{-1} + \beta \cdot N_i^{Fe}}. \quad (2)$$

Однозначность зависимости N_i^{Fe} / N_S^{HKG} от содержания железа сохраняется также и при наличии в пробах в заметных количествах мешающих элементов с краями поглощения между аналитической линией FeKa1 и линией сравнения, что обусловлено эффектами избирательного поглощения и возбуждения. При анализе алюминиевых сплавов такими элементами являются Mn, Ni, Cu, Zn.

Общая форма уравнения для определения содержания железа по способу стандарта – некогерентно рассеянного излучения примет вид:

$$C_{Fe} = \frac{N_i^{Fe}}{N_S^{HKG} - N_0} \times \frac{1}{K_{CO}^{-1} + \beta \cdot N_i^{Fe} + \sum_M \beta_M \cdot N_M}, \quad (3)$$

где N_i^{Fe} - скорость счета на аналитической линии FeKa1; N_M – скорости счета на линиях мешающих элементов; β_M – коэффициент влияния мешающих элементов.

Для практической реализации приведенного общего уравнения в каждой пробе требуется измерять кроме интенсивностей аналитической линии N_i^{Fe} и стандарта сравнения N_S^{HKG} , скорости счета на линиях мешающих элементов.

Отметим, что величина флуоресценции связана не только с концентрациями элементов, входящих в состав анализируемого образца, но и с условиями возбуждения флуоресценции: спектральным составом первичного излучения и геометрическими факторами. Для обеспечения большей эффективности анализа необходимо правильно выбрать условия возбуждения, обеспечивающие максимальное значение флуоресценции при минимальном значении фона.

Таким образом, при использовании предложенной методики нет необходимости определять состав наполнителя (по измерениям аналитических линий основных его компонентов). Составляется физически обоснованное универсальное уравнение (3), достаточно удобное для расчетов, вид которого не зависит от состава наполнителя и агрегатного состояния вещества.

ЛИТЕРАТУРА:

- 1.Буданова Л.М., Володарская Р.С., Канаев Н.А.. Анализ алюминиевых и магниевых сплавов. – М.: Металлургия, 1966. - 360 с.
- 2.Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. Л.: Недра, 1985. - 144 с.

- 3.Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов/ Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. - 3-е изд.– М.: МИСИС, 2001. - 416 с.
- 4.Рентгенофлуоресцентный анализ/ В.П. Афонин, Н.И. Комяк, В.П. Николаев, Р.И. Плотников. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. - 173 с.