

УДК 543.427.4

О методике количественного анализа сталей Fe-Cr-Mn-Mo-N-C с армирующими частицами из оксидов и нитридов при помощи рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра БРА-135F

М. С. Коновалов, В. И. Ладьянов, М. И. Мокрушина

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Россия, 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

Аннотация. Разработана методика количественного анализа, в основе которой лежит способ множественной регрессии, композиционных сталей Fe-Cr-Mn-Mo-N-C с армирующими частицами из оксидов и нитридов на спектрометре БРА-135F для определения концентраций хрома, марганца, молибдена, алюминия и железа. Рассмотрен вопрос о выборе пиков для анализа при совместном содержании хрома (11.50 – 15.03 мас. %), марганца (7.56 – 12.18 мас. %) и железа (66.54 – 74.08 мас. %). Предложены оптимальные линии спектра данных сталей для получения удовлетворительных результатов при качественном анализе с учетом наложения пиков. Показано, что из-за наложения пиков следует концентрацию хрома определять по пику, относящемуся к линии CrK_{α} , марганца – по пику, относящемуся к линии MnK_{α} , железа – по пику, относящемуся к линии FeK_{β} . Описан подход по выбору пиков для определения концентраций молибдена. Установлено, что из-за отсутствия возможности надежного разделения пиков, относящихся к линиям $MoK_{\beta 1}$ и $MoK_{\beta 2.5}$, определять содержание молибдена следует по пику, относящемуся к линии MoK_{α} . В качестве градуировочных образцов использовались слитки, для которых первоначально химический анализ на содержание металлических элементов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Spectroflame Modula S, обеспечивающем высокие стабильность и воспроизводимость результатов анализа в широком диапазоне определяемых концентраций элементов, в том числе с низким пределом их обнаружения. Анализ для определения концентраций азота и кислорода в градуировочных образцах проводили при помощи анализатора МЕТАВАК-ВАК, а содержание углерода определяли на МЕТАВАК CS-30.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, энергодисперсионный спектрометр, БРА-135F, композиционная сталь.

✉ Максим Коновалов, e-mail: maksim.kov@mail.ru

On the Methodology of the Quantitative Analysis of Fe-Cr-Mn-Mo-N-C Steels with Reinforcing Particles of Oxides and Nitrides Using an X-ray Fluorescence Energy-Dispersive Spectrometer BRA-135F

Maksim S. Konovalov, Vladimir I. Lad'yanov, Marina I. Mokrushina

Udmurt Federal Research Center UB RAS (34, T. Baramzina St, Izhevsk, 426067, Russian Federation)

Summary. A technique was developed for the quantitative analysis based on multiple regression of Fe-Cr-Mn-Mo-N-C composite steels with reinforcing particles of oxides and nitrides using a BRA-135F spectrometer to determine the concentrations of chromium, manganese, molybdenum, aluminum and iron. The approach to the selection of peaks for the analysis at a total content of chromium (11.50 – 15.03 wt. %), manganese (7.56 – 12.18 wt. %) and iron (66.54 – 74.08 wt. %) was considered. The optimal lines of the spectra of the considered steels were proposed for obtaining satisfactory results in qualitative analysis with regard for the peak overlap. It is shown that due to the overlap of the peaks, chromium should be determined by the peak relating to the CrK_{α} line, manganese – by the peak relating to the MnK_{α} line and iron – by the peak relating to the FeK_{β} line. An approach is described for selecting the peaks for determining the molybdenum concentrations. It is established that due to the absence of the reliable separation of the peaks relating to the lines $MoK_{\beta 1}$ and $MoK_{\beta 2.5}$, the molybdenum content should be determined by the peak relating to the line MoK_{α} . As calibration samples the ingots were used, which were preliminary chemically analyzed for determining the content of metals on an atomic emission spectrometer with inductively coupled plasma Spectroflame Modula S providing high stability and reproducibility of the analysis results in a wide concentration range of elements, including those with lower limit of detection. The analysis for determining the concentrations of nitrogen and oxygen in the calibration samples was performed using a METAVAK-VAK analyzer, and the carbon content was determined on a METAVAK CS-30 analyzer.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, energy dispersive spectrometer, BRA-135F, composite steel.

✉ Maksim Konovalov, e-mail: maksim.kov@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Растущий интерес к исследованию сталей и таким, как композиционные материалы Fe-Cr-Mn-Mo-N-C с армирующими частицами в виде конгломератов из MgO, Al₂O₃, AlN, использование которых в качестве материала подшипников скольжения потенциально является перспективным, выявил потребность проведения большого количества экспресс-анализов их химического состава при изготовлении. Это обуславливает целесообразность применения рентгенофлуоресцентного анализа.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) многокомпонентных образцов требует использования нетривиальных подходов, так как интенсивность рентгенофлуоресцентного излучения является сложной нелинейной функцией концентраций всех элементов, входящих в состав образца, и условий возбуждения рентгеновской флуоресценции [1]. Данная функция представлена в виде уравнения Блохина-Шермана.

В соответствии с данными работы [2] известно, что, в общем случае, из уравнения Блохина-Шермана невозможно выразить концентрацию определяемого элемента. В связи с этим, для решения данной задачи были разработаны различные методы РФА. При исследовании однородных образцов с плоской поверхностью широкое распространение получила группа способов, основанная на использовании теоретических коэффициентов влияния, например, способ фундаментальных параметров [1, 3].

С целью учета особенностей проведения исследования, не описываемых теорией, требуется использование образцов сравнения. Таким образом, повышенная погрешность определения концентраций элементов в реальных исследуемых образцах, имеющих в своем составе неопределяемые элементы [4], и наличие матричных эффектов [5] способствуют использованию более универсального способа РФА в аналитической практике.

В связи с этим, в настоящее время для исследования широко применяется группа полуэмпирических способов РФА, которые основаны на использовании уравнений множественной регрессии [2, 6]. Для анализа используются приближенные уравнения, описывающие концентрацию искомого элемента пробы как функцию интенсивностей рентгенофлуоресцентного излучения элементов в образце. Такие приближенные уравнения связи имеют вид линейного полинома [4]:

$$C_i = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot Y_i, \quad (1)$$

где C_i – рассчитываемая концентрация i -го химического элемента в образце, мас. %; a_0 и a_i определяются в процессе градуировки по градуировочным образцам (ГО); Y_i – фактор, представляющий собой относительную интенсивность излучения от i -го элемента и/или ее произведение/отношение, n – количество элементов.

Использование в уравнении (1) относительных интенсивностей, которые определяют фактор Y_i , обусловлено требованием минимизации зависимости аналитического сигнала от формы и качества поверхности анализируемого образца [7]. Для сплавов каждой системы легирования используется свой набор ГО, по которому для каждого определяемого элемента в уравнении связи a_0 и a_i находятся по градуировочным графикам.

Одним из наиболее широкоприменимых способов экспресс-определения содержания металлов в различных образцах является проведение анализа при помощи рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра [8 – 11]. Однако, комплектом поставки спектрометров, например, БРА-135F, и его стандартным программным обеспечением не предусмотрено наличие методики проведения количественного анализа композиционных сталей данной группы. Это обуславливает потребность в разработке методики, основанной на использовании уравнений множественной регрессии с применением изготовленных ГО из сталей Fe-Cr-Mn-Mo-N-C с армирующими частицами из оксидов и нитридов.

Цель настоящей работы заключалась в разработке методики количественного анализа на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре БРА-135F для определения

концентраций хрома, марганца, молибдена, алюминия и железа способом множественной регрессии в композиционных сталях Fe-Cr-Mn-Mo-N-C с армирующими частицами в виде конгломератов из MgO, Al₂O₃, AlN.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследования служили сплавы Fe-Cr-Mn-Mo-N-C с конгломератами из MgO, Al₂O₃, AlN и содержанием хрома от 11.50 до 15.03 мас. %, марганца – от 7.56 до 12.18 мас. %, молибдена – от 3.00 до 4.89 мас. %, алюминия – от 0.28 до 6.26 мас. %, железа – от 66.54 до 74.08 мас. %. В своем составе они содержали неопределяемые элементы (азот, углерод, кислород), которые снижают точность получаемых результатов [12].

Градуировочные образцы были приготовлены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в варианте алюминотермии под давлением азота. Реакционная смесь составлялась из порошков оксида железа Fe₂O₃ (марка ЧДА ТУ 6-09-5346-87), оксида хрома Cr₂O₃ (марка ОХМ-0 ГОСТ 2912-79), оксида марганца MnO₂ (марка ч.д.а. ГОСТ 4470-79), оксида молибдена MoO₃ (марка Ч ТУ 6-09-4471-77), порошка алюминиево-магниевого (марка ПАМ-4 ГОСТ 5593-78) и алюминиевого (марка АСД-1 ТУ 1791-99-019-98), нитридов хрома, полученных в результате азотирования хрома марки ПХ-1М ТУ 14-1-1474-75. Удаление влаги и увеличение удельной поверхности оксидных компонентов смеси обеспечивали за счет предварительной сушки в электропечи при температуре 250 °С в течение 1 – 2 ч и измельчении в шаровой мельнице с последующей обработкой в смесителе. Алюминотермический синтез сплавов проводили в СВС-реакторе РВС-10 под давлением азота до 15 МПа (давление азота при инициации горения составляло 10 МПа, а в процессе горения повышалось до 15 МПа). Расчет количества шихтовых составляющих и определение параметров синтеза сплавов для обеспечения возможности получения в слитках нитрида алюминия осуществлялись с учетом описанных в [13, 14] особенностей синтеза. В результате было получено восемь слитков, химический состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1. Результаты химического анализа полученных слитков, мас. %

Table 1. The results of the chemical analysis of the obtained ingots, wt. %

№	Cr	Mn	Mo	Al	Mg	Fe	N	C	O
1	13.60	8.94	3.39	0.52	0.11	71.46	0.96	0.01	0.970
2	11.50	8.00	3.00	2.00	0.20	74.08	0.95	0.01	0.258
3	11.60	8.00	3.40	2.30	0.30	69.89	0.20	0.01	0.211
4	14.30	7.56	4.89	0.28	0.07	72.36	0.21	0.01	0.320
5	12.36	10.44	3.42	6.26	0.13	66.54	0.53	0.01	0.307
6	15.03	9.73	4.21	0.32	0.01	70.04	0.64	0.01	0.01
7	14.28	12.18	3.37	1.70	0.15	67.00	0.92	0.16	0.196
8	12.50	9.30	3.70	0.91	0.18	70.80	0.90	0.50	0.204

Образцы массой 50 – 100 г для исследования вырезали из слитков электроискровым методом. В соответствии с рекомендациями в работах [15, 16] концентрацию азота и кислорода определяли специализированными методами – на анализаторе МЕТАВАК-ВАК путем восстановительного плавления в потоке газа-носителя. Ячейка теплопроводности являлась детектором для азота, определение кислорода осуществлялось по поглощению ИК-излучения. Массовую долю углерода определяли при использовании анализатора МЕТАВАК CS-30 регистрацией детектором образующихся диоксидов углерода при сжигании проб в потоке кислорода.

Химический анализ на содержание металлических компонентов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Spectroflame Modula S, который обеспечивает повышенные показатели стабильности и воспроизводимости результатов анализа в широком диапазоне определяемых концентраций элементов, в том числе с низким пределом обнаружения [17, 18].

Для построения градуировочных графиков для количественного рентгенофлуоресцентного анализа использовали спектрометр БРА-135F с программным комплексом "КЭДА-Е". Режимы съемки для каждого элемента приведены в табл. 2.

Таблица 2. Режимы съемки

Table 2. Shooting modes

Элемент Element	Режим работы рентгеновской трубки Operating mode of the x-ray tube		Фильтр / Filter	Время экспозиции, с Exposure time, s
	Напряжение, кВ Voltage, kV	Ток, мкА Electric current, μ A		
Cr	20.1	218	Cd (60 мкм)	100
Mn	20.1	218	Cd (60 мкм)	100
Mo	45.1	100	Ti (1.5 мм)	100
Al	6.0	218	Без фильтра / Without a filter	100
Fe	20.1	218	Cd (60 мкм)	100

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный качественный анализ выбранных градуировочных образцов показал в среднеэнергетической области спектров наличие пиков, относящихся к CrK_α , MnK_α , FeK_α , FeK_β . При этом обнаружено, что для пиков MnK_α и FeK_α отсутствует прямая пропорциональность между содержанием марганца, железа в образцах и величинами интенсивности соответствующих им пикам (рис. 1).

Данное поведение спектров может быть объяснено в первую очередь тем, что происходит наложение пиков, относящихся к линиям CrK_β , на пики, относящиеся к линиям MnK_α (рис. 1, а). Аналогичные рассуждения применимы при рассмотрении наложения пиков, относящихся к линиям MnK_β , на пики, относящиеся к линиям FeK_α (рис. 1, б).

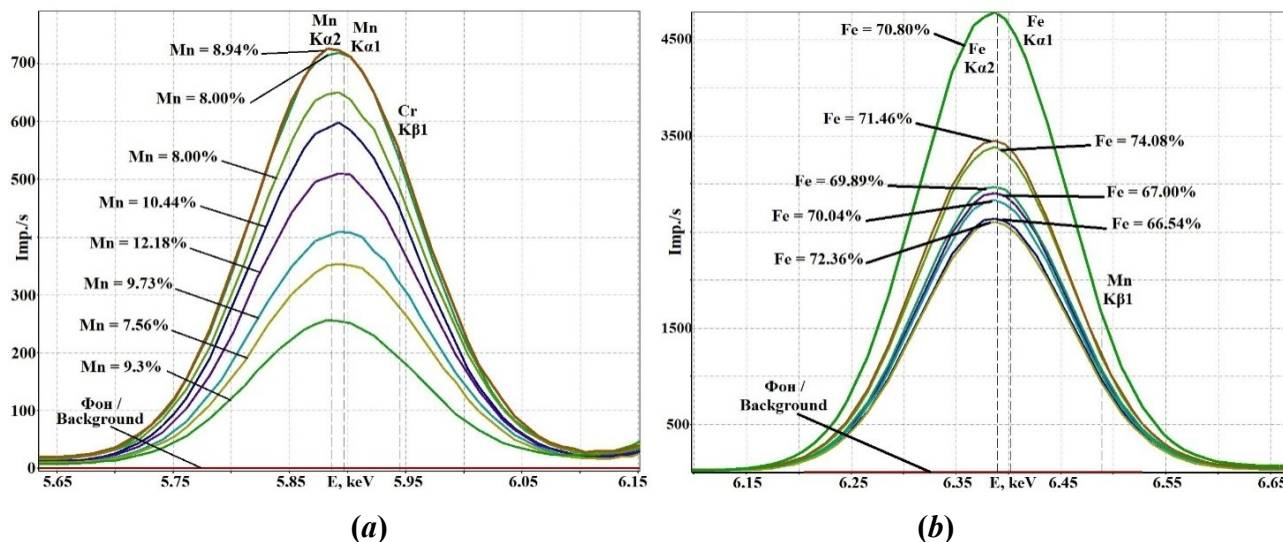


Рис. 1. Спектры образцов с наложением пиков в среднеэнергетической области: наложение CrK_β на MnK_α (а) и наложение MnK_β на FeK_α (б)

Fig. 1. Sample spectra with peaks in the mid-energy region: CrK_β overlay on MnK_α (a) and MnK_β overlay on FeK_α (b)

Таким образом, с целью минимизации погрешности при проведении количественного анализа для построения градуировочного графика по содержанию железа и хрома были выбраны пики, свободные от наложений от других линий спектра, а именно, пики по линиям FeK_β и CrK_α соответственно. Для построения градуировочного графика по определению концентраций марганца выбраны пики, относящиеся к наиболее интенсивным линиям – MnK_α .

В результате качественного анализа спектров в высокоэнергетической области зафиксированы пики, относящиеся к MoK_α и MoK_β (рис. 2). При этом пики, относящиеся к линиям $\text{MoK}_{\beta 1}$ и $\text{MoK}_{\beta 2.5}$ (рис. 2, *a*), не удается надежно разделить, а пики, относящиеся к линии MoK_α (рис. 2, *b*) хорошо различимы относительно линии фона и не имеют наложений пиков от других элементов. В соответствии с этим, для построения градуировочного графика по содержанию молибдена была выбрана линия MoK_α .

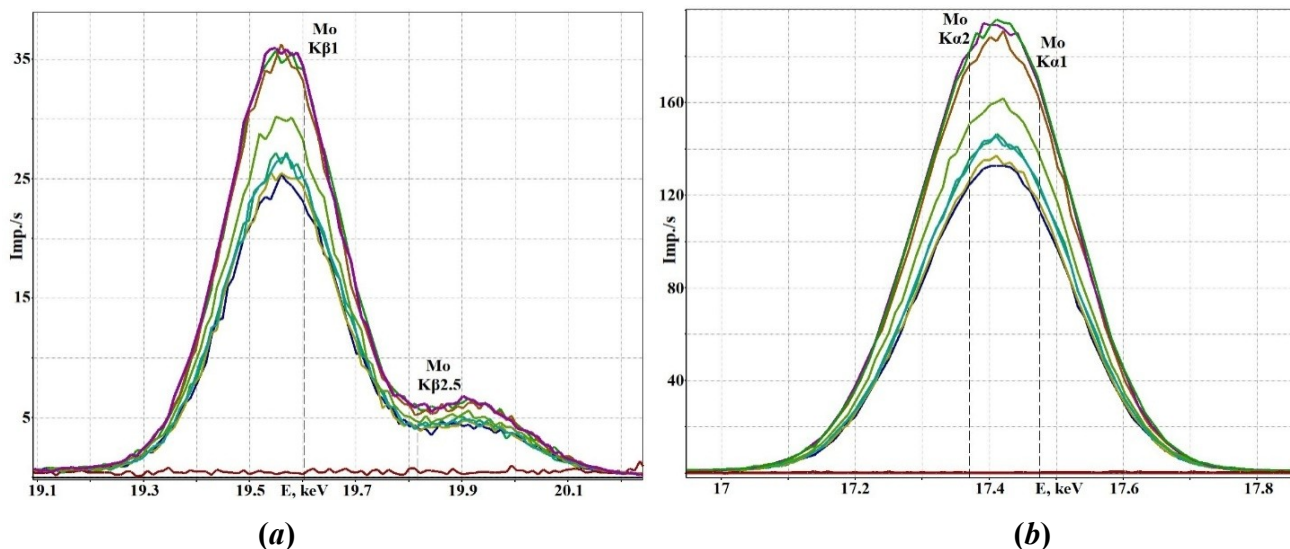


Рис. 2. Спектры образцов в высокоэнергетической области: пики, относящиеся к MoK_β (*a*); пики, относящиеся к MoK_α (*b*)

Fig. 2. Spectra of samples in the high-energy region: peaks related to MoK_β (*a*), peaks related to MoK_α (*b*)

В результате анализа низкоэнергетической области спектра обнаружен алюминий (пики, относящиеся к линиям AlK_α). Данные пики не имеют наложений и хорошо различимы относительно линии фона. Таким образом, для построения градуировочного графика по содержанию алюминия была выбрана линия AlK_α .

Дальнейший анализ и составление градуировочных уравнений связи с построением соответствующих градуировочных графиков и оценкой погрешностей производились при помощи программного комплекса "КЭДА-Е" спектрометра БРА-135F.

Подбор градуировочных коэффициентов и факторов в уравнении связи общего вида (1) показал, что наилучшие результаты для определения содержания хрома получены при использовании уравнения связи в виде следующего полинома:

$$C_{Cr} = a_{Cr_0} + a_{Cr_1} \cdot \frac{I_{CrK\alpha}}{I_{AlK\alpha}} + a_{Cr_2} \cdot I_{CrK\alpha} \cdot I_{MnK\alpha} + a_{Cr_3} \cdot \frac{I_{CrK\alpha}}{I_{FeK\beta}} + a_{Cr_4} \cdot \frac{I_{CrK\alpha}}{I_{MoK\alpha}}, \quad (2)$$

где a_{Cr_0} , a_{Cr_1} , a_{Cr_2} , a_{Cr_3} , a_{Cr_4} – градуировочные коэффициенты, $I_{CrK\alpha}/I_{AlK\alpha}$, $I_{CrK\alpha} \cdot I_{MnK\alpha}$, $I_{CrK\alpha}/I_{FeK\beta}$, $I_{CrK\alpha}/I_{MoK\alpha}$ – факторы, определяемые относительными интенсивностями соответствующих пиков спектра.

В результате построения градуировочного графика (рис. 3) в программном комплексе "КЭДА-Е" для определения содержания хрома были получены значения остаточной погрешности градуировки, представляющей собой среднеквадратичное отклонение от уравнения регрессии ($\sigma_{Cr} = 0.032$ мас. %), а также коэффициенты детерминации ($R^2 = 0.99958$) и линейной корреляции ($r(C_{Cr}^{chem}, C_{Cr}^{calc}) = 0.99988$) концентрации хрома в образцах, выявленной при помощи спектрометра Spectroflame Modula S (C_{Cr}^{chem}) и рассчитанной по уравнению связи (2) – C_{Cr}^{calc} . На рис. 3 также приведены значения коэффициентов уравнения (2) и их значимости на основе *t*-критерия.

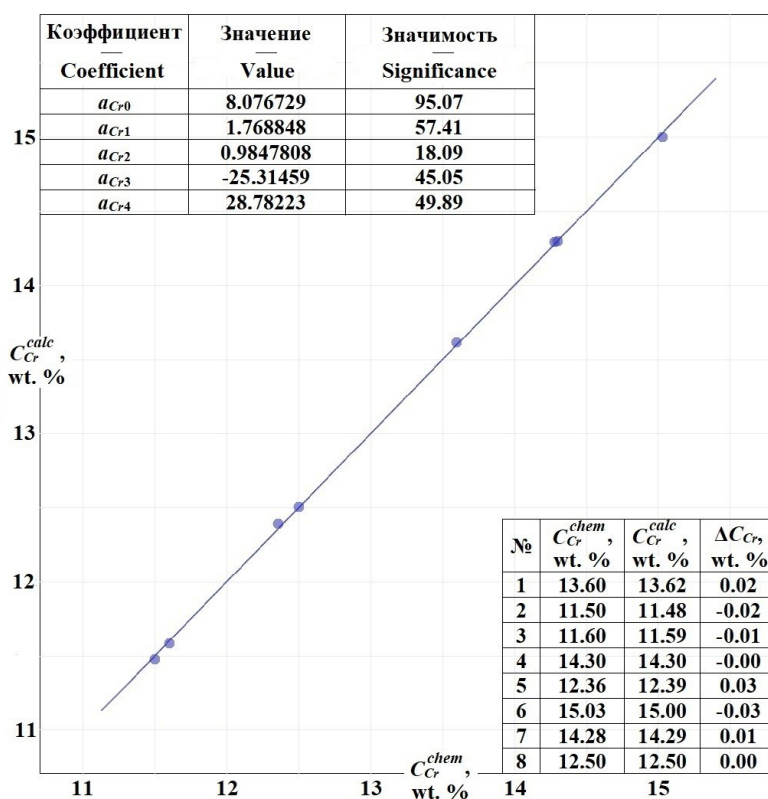


Рис. 3. Градуировочный график для определения содержания хрома

Fig. 3. Calibration curve for determining the content of chromium

Оптимальный вид уравнения связи для построения градуировочного графика по определению концентраций марганца представлял собой следующий полином:

$$C_{Mn} = a_{Mn0} + a_{Mn1} \cdot I_{MnK\alpha} + a_{Mn2} \cdot I_{MnK\alpha} \cdot I_{CrK\alpha} + a_{Cr3} \cdot \frac{I_{MnK\alpha}}{I_{AlK\alpha}} + a_{Cr4} \cdot \frac{I_{MnK\alpha}}{I_{FeK\beta}} + a_{Cr5} \cdot \frac{I_{MnK\alpha}}{I_{MoK\alpha}} \quad (3)$$

где a_{Mn0} , a_{Mn1} , a_{Mn2} , a_{Mn3} , a_{Mn4} , a_{Mn5} – градуировочные коэффициенты, $I_{MnK\alpha}$, $I_{MnK\alpha} \cdot I_{CrK\alpha}$, $I_{MnK\alpha}/I_{AlK\alpha}$, $I_{MnK\alpha}/I_{FeK\beta}$, $I_{MnK\alpha}/I_{MoK\alpha}$ – факторы, определяемые относительными интенсивностями соответствующих пиков спектра.

Градуировочный график для определения концентраций марганца (рис. 4) имеет значение остаточной погрешности градуировки, представляющей собой среднеквадратичное отклонение от уравнения регрессии ($\sigma_{Mn} = 0.058$ мас. %). Также были вычислены коэффициенты детерминации ($R^2 = 0.99904$) и линейной корреляции ($r(C_{Mn}^{chem}, C_{Mn}^{calc}) = 0.99979$) концентрации марганца в образцах, полученной при помощи спектрометра Spectroflame Modula S (C_{Mn}^{chem}) и рассчитанной по уравнению связи (3) – C_{Mn}^{calc} . На рис. 4 также приведены значения коэффициентов уравнения (3) и их значимости на основе t -критерия.

Подбор градуировочных коэффициентов и факторов показал, что наилучшие результаты для определения содержания молибдена наблюдаются при использовании уравнения связи в виде следующего полинома:

$$C_{Mo} = a_{Mo0} + a_{Mo1} \cdot I_{MoK\alpha} + a_{Mo2} \cdot \frac{I_{MoK\alpha}}{I_{AlK\alpha}} + a_{Mo3} \cdot \frac{I_{MoK\alpha}}{I_{CrK\alpha}} + a_{Cr4} \cdot \frac{I_{MoK\alpha}}{I_{MnK\alpha}} + a_{Cr5} \cdot \frac{I_{MoK\alpha}}{I_{FeK\beta}} \quad (4)$$

где a_{Mo0} , a_{Mo1} , a_{Mo2} , a_{Mo3} , a_{Mo4} , a_{Mo5} – градуировочные коэффициенты, $I_{MoK\alpha}$, $I_{MoK\alpha}/I_{AlK\alpha}$, $I_{MoK\alpha}/I_{CrK\alpha}$, $I_{MoK\alpha}/I_{MnK\alpha}$, $I_{MoK\alpha}/I_{FeK\beta}$ – факторы, определяемые относительными интенсивностями соответствующих пиков спектра.

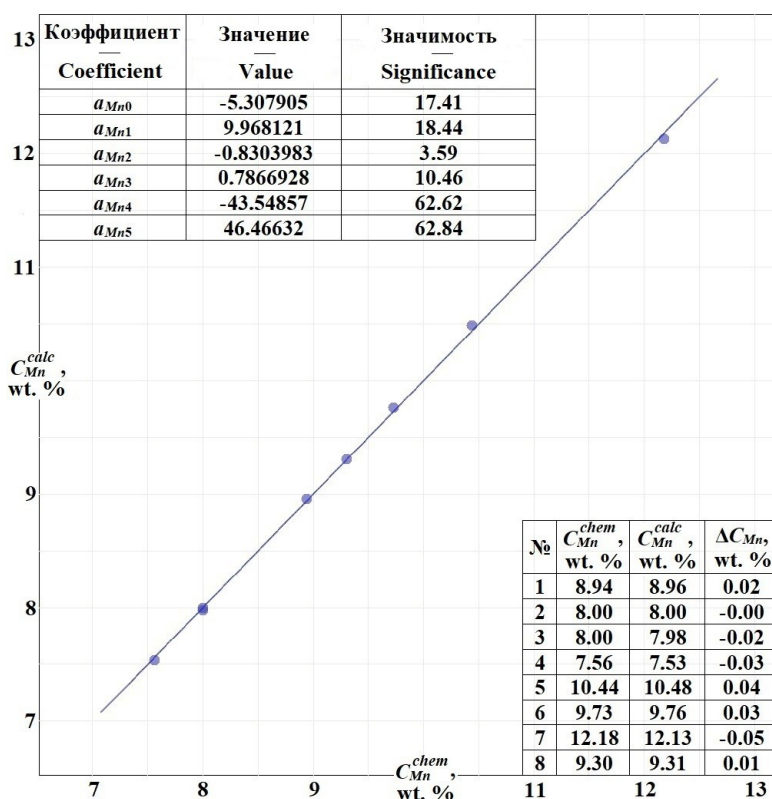


Рис. 4. Градуировочный график для определения содержания марганца

Fig. 4. Calibration curve for determination of manganese content

В результате проведения построения градуировочного графика для определения содержания молибдена (рис. 5) были получены значения остаточной погрешности градуировки, представляющей собой среднеквадратичное отклонение от уравнения регрессии ($\sigma_{Mo} = 0.031$ мас. %), а также коэффициенты детерминации ($R^2 = 0.99822$) и линейной корреляции ($r(C_{Mo}^{chem}, C_{Mo}^{calc}) = 0.99962$) содержания молибдена в образцах, измеренного при помощи спектрометра Spectroflame Modula S (C_{Mo}^{chem}) и вычисленного по уравнению связи (4) – C_{Mo}^{calc} . На рис. 5 также приведены значения коэффициентов уравнения (4) и их значимости на основе t -критерия.

Для определения концентраций алюминия получен следующий полином в качестве уравнения связи:

$$C_{Al} = a_{Al0} + a_{Al1} \cdot I_{AlK\alpha} + a_{Al2} \cdot \frac{I_{AlK\alpha}}{I_{CrK\alpha}} + a_{Al3} \cdot \frac{I_{AlK\alpha}}{I_{MnK\alpha}} + a_{Al4} \cdot \frac{I_{AlK\alpha}}{I_{MoK\alpha}}, \quad (5)$$

где a_{Al0} , a_{Al1} , a_{Al2} , a_{Al3} , a_{Al4} – градуировочные коэффициенты, $I_{AlK\alpha}$, $I_{AlK\alpha}/I_{CrK\alpha}$, $I_{AlK\alpha}/I_{MnK\alpha}$, $I_{AlK\alpha}/I_{MoK\alpha}$ – факторы, определяемые относительными интенсивностями соответствующих пиков спектра.

При проведении построения градуировочного графика для определения содержания алюминия (рис. 6) были получены значения остаточной погрешности градуировки, представляющей собой среднеквадратичное отклонение от уравнения регрессии ($\sigma_{Al} = 0.063$ мас. %). Также были вычислены коэффициенты детерминации ($R^2 = 0.99923$) и линейной корреляции ($r(C_{Al}^{chem}, C_{Al}^{calc}) = 0.99978$) концентрации алюминия в образцах, определенной при помощи спектрометра Spectroflame Modula S (C_{Al}^{chem}) и рассчитанной по уравнению связи (5) – C_{Al}^{calc} . На рис. 6 также приведены значения коэффициентов уравнения (5) и их значимости на основе t -критерия.

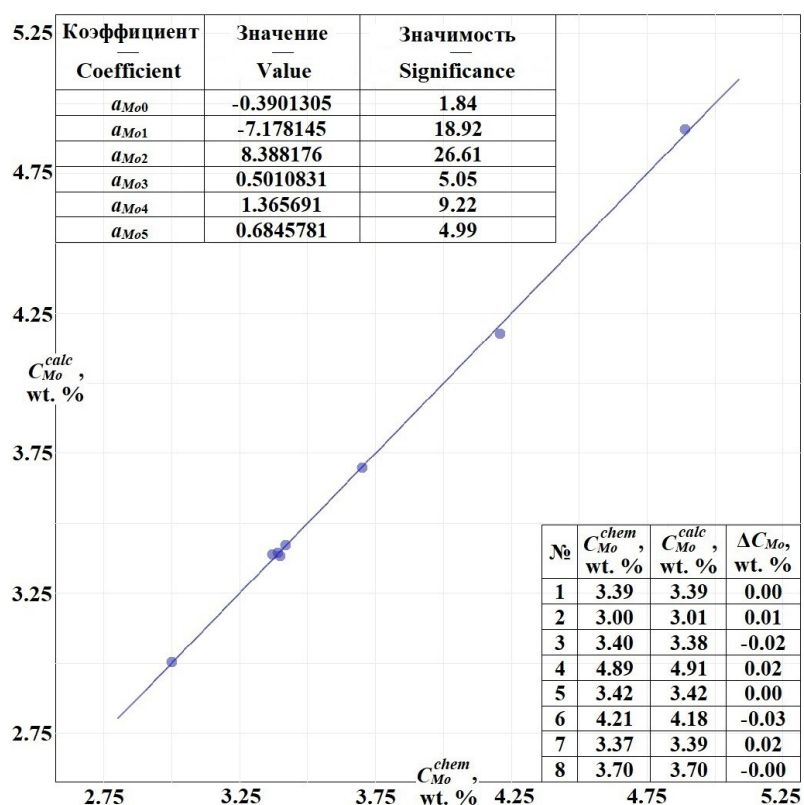


Рис. 5. Градуировочный график для определения содержания молибдена

Fig. 5. Calibration curve for determining the content of molybdenum

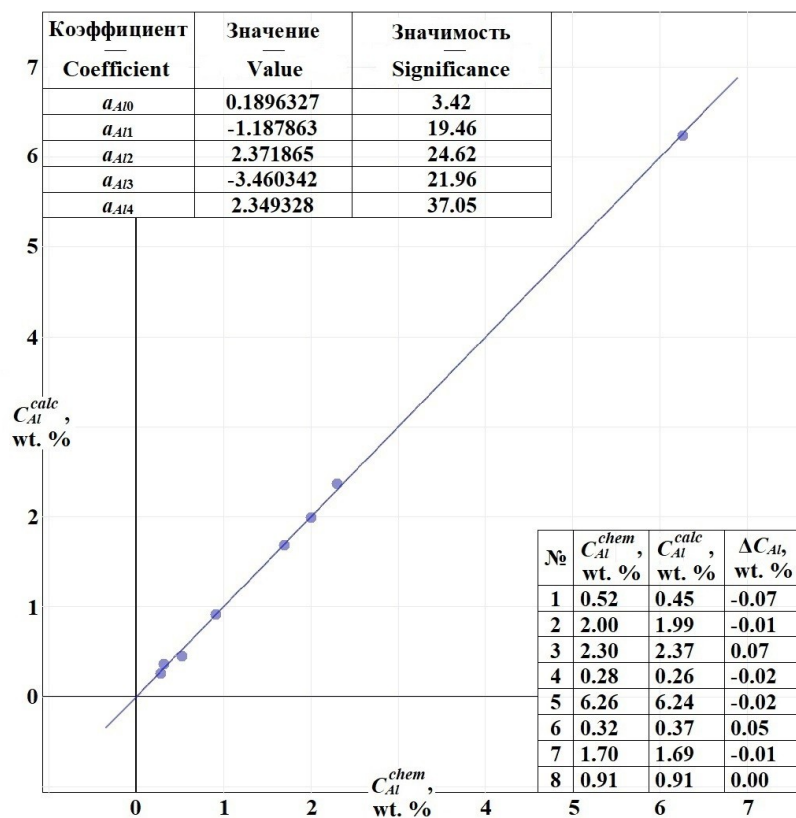


Рис. 6. Градуировочный график для определения содержания алюминия

Fig. 6. Calibration curve for determination of aluminum content

Подбором градуировочных коэффициентов и факторов в уравнении связи установлено, что наилучшие результаты для определения содержания железа получены при использовании уравнения связи в виде следующего полинома:

$$C_{Fe} = a_{Fe0} + a_{Fe1} \cdot I_{FeK\beta} + a_{Al2} \cdot I_{FeK\beta} \cdot I_{MnK\alpha} + a_{Mo3} \cdot \frac{I_{FeK\beta}}{I_{MoK\alpha}}, \quad (6)$$

где a_{Fe0} , a_{Fe1} , a_{Fe2} , a_{Fe3} – градуировочные коэффициенты, $I_{FeK\beta}$, $I_{FeK\beta} \cdot I_{MnK\alpha}$, $I_{FeK\beta}/I_{MoK\alpha}$ – факторы, определяемые относительными интенсивностями соответствующих пиков спектра.

Для построенного градуировочного графика по определению содержания железа (рис. 7) получены значения остаточной погрешности градуировки, представляющей собой среднеквадратичное отклонение от уравнения регрессии ($\sigma_{Fe} = 0.383$ мас. %). Также рассчитаны коэффициенты детерминации ($R^2 = 0.98193$) и линейной корреляции ($r(C_{Fe}^{chem}, C_{Fe}^{calc}) = 0.99353$) концентрации железа в образцах, выявленной при помощи спектрометра Spectroflame Modula S (C_{Fe}^{chem}) и вычисленной по уравнению связи (6) – C_{Fe}^{calc} . На рис. 7 также приведены значения коэффициентов уравнения (6) и их значимости на основе t -критерия.

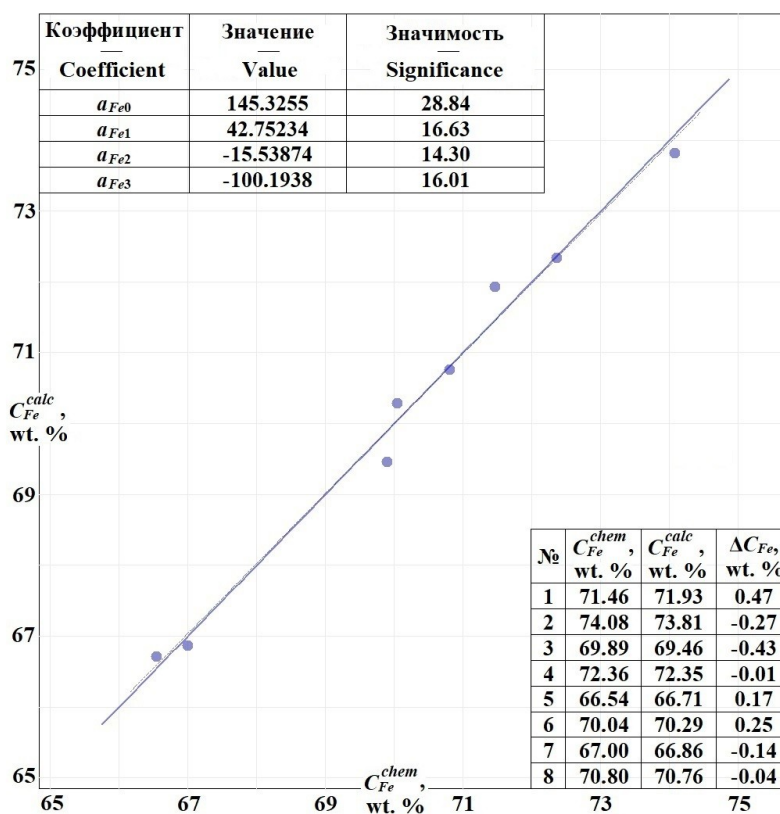


Рис. 7. Градуировочный график для определения содержания железа

Fig. 7. Calibration curve for determining the iron content

На каждом графике на рис. 3 – 7 приведены рассчитанные значения градуировочных коэффициентов соответствующих уравнений связи и их значимости на основе t -критерия.

Таким образом, полученные градуировочные зависимости позволяют проводить количественный анализ композиционных сталей Fe-Cr-Mn-Mo-N-C с армирующими частицами в виде конгломератов из MgO, Al₂O₃, AlN на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре БРА-135F. При этом пределы определяемых концентраций хрома, марганца, молибдена, алюминия и железа, а также соответствующие остаточные погрешности градуировки, представлены в табл. 3.

Таблица 3. Концентрационные границы применимости разработанной методики

Table 3. Concentration limits of applicability of the developed technique

Аналит Analyte	Минимальное содержание, мас. % Minimum content, wt. %	Максимальное содержание, мас. % Maximum content, wt. %	Остаточная погрешность градуировки, мас. % Residual calibration error, wt. %
Cr	11.50	15.03	0.032
Mn	7.56	12.18	0.058
Mo	3.00	4.89	0.031
Al	0.28	6.26	0.063
Fe	66.54	74.08	0.383

ВЫВОДЫ

1. Предложена методика количественного анализа, в основе которой лежит способ множественной регрессии, для композиционных сталей Fe-Cr-Mn-Mo-N-C с армирующими частицами в виде конгломератов из MgO, Al₂O₃, AlN при использовании градуировочных образцов на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре БРА-135F. Данная методика применима для определения концентраций хрома, марганца, молибдена, алюминия и железа.

2. Установлено, что в исследованных материалах при совместном содержании хрома от 11.50 до 15.03 мас. %, марганца от 7.56 до 12.18 мас. % и железа от 66.54 до 74.08 мас. % из-за наложения пиков следует определять концентрацию хрома по пику, относящемуся к линии CrK_α, марганца – по пику, относящемуся к линии MnK_α, железа – по пику, относящемуся к линии FeK_β.

3. Установлено, что при использовании спектрометра БРА-135F для количественного анализа композиционных сталей Fe-Cr-Mn-Mo-N-C с армирующими частицами в виде конгломератов из MgO, Al₂O₃, AlN из-за отсутствия возможности надежного разделения пиков, относящихся к линиям MoK_{β1} и MoK_{β2.5}, определять содержание молибдена следует по пику, относящемуся к линии Mo K_α.

Авторы выражают благодарность Владиславу Александровичу Кареву за проведение синтеза слитков.

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3) с использованием оборудования ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН.

The authors are grateful to Vladislav Aleksandrovich Karev for carrying out the synthesis of the ingots.

The work was carried out on the subject of research (No. 121030100001-3) using equipment of Core shared research facilities "Center of physical and physical-chemical methods of analysis, investigations of properties and characteristics surface, nanostructures, materials and samples" of UdmFRC UB RAS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлинский Г. В. Рентгеновская флуоресценция. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2013. 85 с.
2. Rousseau R. M. Corrections for matrix effects in x-ray fluorescence analysis – A tutorial // *Spectrochimica. Acta: Part B*, 2006, vol. 61, no. 7, pp. 759-777. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.06.014>
3. Mantler M., Kawahara N. How accurate are modern fundamental parameter methods? // *The Rigaku Journal*, 2004, vol. 21, pp. 17-25.
4. Сапунов Р. В., Смагунова А. Н., Карпукова О. М., Козлов В. А. Экспрессная методика рентгенофлуоресцентного анализа металлических образцов произвольной формы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 10. С. 3-9.
5. Павлинский Г. В. Об использовании атомных концентраций и относительных интенсивностей спектральных линий в рентгенофлуоресцентном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 8. С. 27-31.
6. Калинин Б. Д., Плотников Р. И. Статистическая погрешность рентгенофлуоресцентного определения следовых содержаний элементов // *Аналитика и контроль*. 2010. Т. 14, № 4. С. 231-235.
7. Ильин Н. П. Альтернативный вариант рентгенофлуоресцентного анализа // *Журнал аналитической химии*. 2011. Т. 66, № 10. С. 1012-1035.
8. Ревенко А. Г. Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением (TXRF) // *Аналитика и контроль*. 2010. Т. 14, № 2. С. 42-64.
9. Калинин Б. Д., Таганов И. Н. Применение рентгенофлуоресцентного анализа при экспертизе и атрибуции индо-персидского булатного оружия XVII века // *Аналитика и контроль*. 2009. Т. 13, № 3. С. 135-140.
10. Ревенко А. Г., Шарыкина Д. С. Применение рентгеноспектрального флуоресцентного анализа для исследования химического состава чая и кофе // *Аналитика и контроль*. 2019. Т. 23, № 1. С. 6-23. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2019.23.1.015>
11. Ревенко А. Г. Применение рентгеноспектрального флуоресцентного метода для анализа растительных материалов и угля // *Аналитика и контроль*. 2000. Т. 4, № 4. С. 316-328.
12. Hodoroaba V.-D., Rackwitz V. Gaining improved chemical composition by exploitation of Comp-ton-to-Rayleigh intensity ratio in XRF analysis // *Analytical Chemistry*, 2014, vol. 86, no. 14, pp. 6858-6864. <https://doi.org/10.1021/ac5000619>

REFERENCES

1. Pavlinskiy G. V. *Rentgenovskaya fluorescenciya* [X-ray fluorescence]. Irkutsk: IGU Publ., 2013. 85 p.
2. Rousseau R. M. Corrections for matrix effects in x-ray fluorescence analysis – A tutorial. *Spectrochimica. Acta: Part B*, 2006, vol. 61, no. 7, pp. 759-777. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.06.014>
3. Mantler M., Kawahara N. How accurate are modern fundamental parameter methods? *The Rigaku Journal*, 2004, vol. 21, pp. 17-25.
4. Sapunov R. V., Smagunova A. N., Karpukova O. M., Kozlov V. A. Ekspressnaya metodika rentgeno fluorescentsentnogo analiza metallicheskih obraztsov proizvol'noy formy [Rapid procedure of x-ray fluorescence analysis of metal samples of arbitrary shape]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Material Diagnostics], 2012, vol. 78, no. 10, pp. 3-9. (In Russian).
5. Pavlinskii G. V. Ob ispol'zovanii atomnykh kontsentratsiy i otnositel'nykh intensivno-stey spektral'nykh liniy v rentgeno fluorescentsentnom analize [Using of the atomic concentration and relative intensity of spectral lines in x-ray fluorescence analysis]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Material Diagnostics], 2008, vol. 74, no. 8, pp. 27-31. (In Russian).
6. Kalinin B. D., Plotnikov R. I. Statisticheskaya pogreshnost' rentgeno fluorescentsentnogo opredeleniya sledovykh sodержaniy elementov [The statistical error X-ray fluorescence determination of trace content]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2010, vol. 14, no. 4, pp. 231-235. (In Russian).
7. Il'in N. P. An alternative version of X-ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 10, pp. 894-917. <https://doi.org/10.1134/S106193481100054>
8. Revenko A. G. Osobennosti metodik analiza geologicheskikh obraztsov s ispol'zovaniem rentgeno fluorescentsentnykh spektrometrov s polnym vneshnim otrazheniem (TXRF) [The special features of analytical techniques for geological samples using txrf spectrometers]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2010, vol. 14, no. 2, pp. 42-64. (In Russian).
9. Kalinin B. D., Taganov I. N. Primenenie rentgeno fluorescentsentnogo analiza pri ekspertize i atributsii indo-persidskogo bulatnogo oruzhiya XVII veka [The X-ray fluorescent analysis use for examination and attribution of the indo-persian 17th century genuine damascus steel arms]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2009, vol. 13, no. 3, pp. 135-140. (In Russian).
10. Revenko A. G., Sharykina D. S. Primenenie rentgenospektral'nogo fluorestsentnogo analiza dlya issledovaniya khimicheskogo sostava chaya i kofe [The application of X-ray fluorescence analysis to research the chemical compositions of tea and coffee samples]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 1, pp. 6-23. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2019.23.1.015>
11. Revenko A. G. Primenenie rentgenospektral'nogo fluorestsentnogo metoda dlya analiza rastitel'nykh materialov i uglya [Application of X-ray spectral fluorescence method for the analysis of plant materials and coal]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2000, vol. 4, no. 4, pp. 316-328. (In Russian).
12. Hodoroaba V.-D., Rackwitz V. Gaining improved chemical composition by exploitation of Comp-ton-to-Rayleigh intensity ratio in XRF analysis. *Analytical Chemistry*, 2014, vol. 86, no. 14, pp. 6858-6864. <https://doi.org/10.1021/ac5000619>

13. Дорофеев Г. А., Карев В. А., Кузьминых Е. В., Ладьянов В. И., Лубнин А. Н., Ваулин А. С., Мокрушина М. И. К вопросу получения высокоазотистой коррозионно-стойкой стали алюминотермическим методом в среде азота высокого давления // *Металлы*. 2013. № 1. С. 3-14.

14. Dorofeev G., Karev V., Goncharov O., Kuzminykh E., Sapegina I., Lubnin A., Mokrushina M., Lad'yanov V. Aluminothermic Reduction Process Under nitrogen gas pressure for preparing high nitrogen austenitic steels // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2019, vol. 50, no. 2, pp. 632-640. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1499-x>

15. Gazulla M. F., Orduña M., Vicente S., Rodrigo M. Development of a WD-XRF analysis method of minor and trace elements in liquid petroleum products // *Fuel*, 2013, vol. 108, pp. 247-253. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.049>

16. Лямина О. И., Куприянова Т. А., Столяров И. П., Филиппов М. Н., Вирюс А. А. Рентгеноспектральный анализ крови без отделения органической составляющей // *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17, № 2. С. 148-152. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2013.17.2.003>

17. Шишалова Г. В., Кулакова М. А., Варлашова Е. Е. Опыт применения спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Spectroflame Modula S для исследования химического состава реакторных материалов // *Аналитика и контроль*. 2003. Т. 7, № 2. С. 186-189.

18. Пупышев А. А., Данилова Д. А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии // *Аналитика и контроль*. 2007. Т. 11, № 2-3. С. 131-181.

13. Dorofeev G. A., Karev V. A., Kuzminykh E. V., Ladyanov V. I., Lubnin A. N., Vaulin A. S., Mokrushina M. I. Manufacture of high-nitrogen corrosion-resistant steel by an aluminothermic method in a high-pressure nitrogen atmosphere. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013, vol. 2013, pp. 1-10. <https://doi.org/10.1134/S0036029513010047>

14. Dorofeev G., Karev V., Goncharov O., Kuzminykh E., Sapegina I., Lubnin A., Mokrushina M., Lad'yanov V. Aluminothermic Reduction Process Under nitrogen gas pressure for preparing high nitrogen austenitic steels. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2019, vol. 50, no. 2, pp. 632-640. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1499-x>

15. Gazulla M. F., Orduña M., Vicente S., Rodrigo M. Development of a WD-XRF analysis method of minor and trace elements in liquid petroleum products. *Fuel*, 2013, vol. 108, pp. 247-253. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.049>

16. Lyamina O. I., Kupriyanova T. A., Stolyarov I. P., Filippov M. N., Viryus A. A. Rentgenospektral'nyy analiz krovi bez otdeleniya organicheskoy sostavlyayushchey [X-ray spectral analysis of blood without separation of organic component]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2013, vol. 17, no. 2, pp. 148-152. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2013.17.2.003>

17. Shishalova G. V., Kulakova M. A., Varlashova E. E. Opyt primeneniya spektrometra s induktivno-svyazannoy plazmoy Spectroflame Modula S dlya issledovaniya khimicheskogo sostava reaktornykh materialov [Experience of the ICP-spectrometer spectroflame modula s using for analysis chemical composition of reactor materials]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2003, vol. 7, no. 2, pp. 186-189. (In Russian).

18. Pupyshv A. A., Danilova D. A. Ispol'zovanie atomno-emitsonnoy spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy dlya analiza materialov i produktov chernoy metallurgii [The use of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for analysis of materials and ferrous metallurgy products]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2007, vol. 11, no. 2-3, pp. 131-181. (In Russian).

Поступила 20.01.2023; после доработки 29.05.2023; принята к опубликованию 30.05.2023
Received January 20, 2023; received in revised form May 29, 2023; accepted May 30, 2023

Информация об авторах

Коновалов Максим Сергеевич, младший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация, e-mail: maksim.kov@mail.ru

Ладьянов Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, руководитель научного центра металлургической физики и материаловедения, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация

Мокрушина Марина Ивановна, младший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация

Information about the authors

Maksim S. Konovalov, Junior Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation, e-mail: maksim.kov@mail.ru

Vladimir I. Lad'yanov, Dr .Sc. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Research Center for Metallurgical Physics and Materials Science, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation

Marina I. Mokrushina, Junior Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation