

СРАВНЕНИЕ ДВУХ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ УГЛЕРОДА В СТАЛИ: ПО ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И РАССЕЯНИЮ

И.Ф. Михайлов, А.А. Батулин, С.С. Борисова

Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина

E-mail: M_IF@ukr.net

Проведено сопоставление аналитических возможностей двух рентгеновских методов анализа легких элементов в тяжелой матрице: по интенсивности линии флуоресцентного спектра (РФА) и по соотношению пиков комптоновского и рэлеевского рассеяния - на примере системы железо-углерод в диапазоне концентраций углерода 0,03...1,4 мас.%. Оба метода дают для этой системы примерно одинаковые пределы обнаружения 0,03...0,07 мас.%. В РФА при малой интенсивности фонового сигнала удалось получить высокую концентрационную чувствительность $m=(I/I_{\phi}) \cdot (dI/dC) = 75 \text{ \%}/\text{мас.}\%$ и обеспечить точность измерений $\pm 0,025 \text{ мас.}\%$. Для измерения по соотношению пиков рассеяния получена концентрационная чувствительность 1,86 $\%/ \text{мас.}\%$ (теоретическая 2,05), поэтому для получения точности измерений 0,024 мас. % необходимо набирать в каждом из пиков не менее 10^7 имп., что требует времени измерения на Si(Li)-детекторе 500...1000 с. Показано, что резкое повышение концентрационной чувствительности метода с уменьшением атомного номера легкого элемента открывает хорошие перспективы для анализа водорода, для которого $m = 10 \dots 100 \text{ \%}/\text{мас.}\%$, а предел обнаружения водорода в металлах - $\sim 10^{-4} \text{ мас.}\%$.

ВВЕДЕНИЕ

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) легких элементов сопряжен с большими трудностями из-за малого выхода флуоресценции и сильного поглощения «мягкого» излучения этих элементов в основном материале пробы. Тем не менее, в последние годы благодаря применению мощных источников первичного рентгеновского излучения и новых диспергирующих элементов удалось добиться заметных успехов в измерении углерода в черных металлах [1]. Однако высокий уровень фона, который в 3,5 раза превосходит концентрационную чувствительность (величину изменения сигнала на один процент изменения концентрации углерода), по нашим оценкам, не позволяет снизить предел обнаружения до уровня 0,1 мас. % и заметно ухудшает точность измерений. Поэтому перспективы развития методов РФА легких элементов связаны с уменьшением фонового сигнала по отношению к концентрационной чувствительности.

Альтернативный рентгеновский метод анализа легких элементов состоит в измерении соотношения интегральных интенсивностей комптоновского (некогерентного) и рэлеевского (когерентного) рассеяния [2]. Недавно было показано [3], что путем выбора оптимальных условий измерения можно избежать наложения брэгговских отражений от пробы на рэлеевский и комптоновский пики рассеяния и получить экспериментальные градуировочные функции для измерения концентрации углерода по соотношению этих пиков.

Целью данной работы было сопоставление возможностей анализа углерода в стали двумя методами: по интенсивности флуоресценции и соотношению пиков когерентного и некогерентного рассеяния.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Объектами исследования служили Государственные стандартные образцы низколегированной

стали серии ГСО № 195-72-209-72 (комплект 127) с диапазоном изменения массовой доли углерода от 0,03 до 1,4 мас. % и чугуна ГСО 2482-93П-2487-93П (комплект ЧГ1-ЧГ6).

Измерения пиковой интенсивности аналитической линии $C-K_{\alpha}$, $\lambda=44,7 \text{ \AA}$ производили на сканирующем рентгеновском спектрометре СПРУТ-ВМ с модернизированной рентгенооптической схемой Брэгга-Соллера [4]. Источником первичного излучения служила модернизированная нами рентгеновская трубка БС-21 с анодом прострельного типа из серебра. Мощность трубки составляла 15 Вт. В качестве кристалла-анализатора использовали многослойное зеркало $Co-C$ с периодом 44 \AA . Проточно-пропорциональный детектор был оснащен входным окном толщиной 0,65 мкм фирмы Moxtek (США). Коллимационная система спектрометра была оптимизирована по соотношению фона к концентрационной чувствительности. Время измерения 4-100 с.

Измерения соотношения интегральных интенсивностей комптоновского и рэлеевского пиков рассеяния производились на твердотельном спектрометре СПРУТ, оснащенном Si(Li)-детектором X100 фирмы Amptek (США). Первичное излучение от модернизированной трубки БС-21 мощностью 20 Вт (режим 50 кВ; 0,4 мА) направлялось на вторичный излучатель из серебра. От излучателя монохроматизированное излучение попадало на пробу. Рассеянное пробой излучение проходило через фильтр для ослабления аналитических линий образца и регистрировалось твердотельным детектором. Угол рассеяния составлял 130° , что обеспечивало хорошее разделение комптоновского и рэлеевского пиков. При съемке сталей: общая загрузка детектора 13000 имп./с, время набора спектра 600 с; при съемке чугунов: соответственно 17000 имп./с и 300 с. Поправку на вклад других легких элементов (Si, P, Al и т.д.), присутствующих в пробе, на соотношение интегральных интенсивностей комптоновского и

рэлеевского пиков рассчитывали по формулам работы [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальная градуировочная функция в методе РФА (рис. 1) отличается весьма низким уровнем фона. Действительно, при фоне $I_{\phi}=7,5$ имп./с и концентрационной чувствительности $\partial I/\partial C = 5,7$ (имп./с)/мас.% отношение $I_{\phi}/(\partial I/\partial C) = 1,32$ значительно ниже достигнутого в работе [1], что позволяет снизить предел обнаружения.

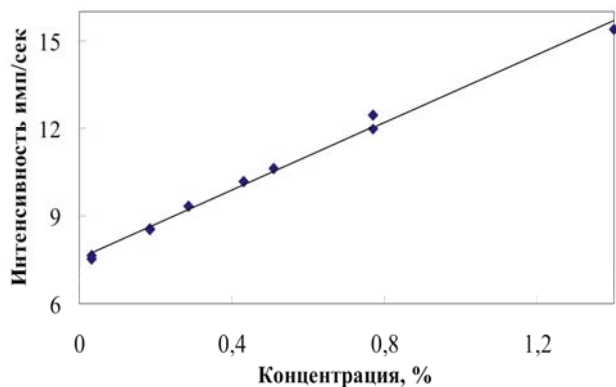


Рис. 1. Экспериментальная градуировочная функция для измерения углерода в сталях по интенсивности линии C-K α . Зеркало Co-C

Величина стандартного отклонения для этого метода, вычисленная как корень квадратный из дисперсии градуировочной функции [6], составила $s=0,14$ имп./с, что соответствует ошибке в измерении концентрации углерода

$$\Delta C = \frac{S}{\partial I/\partial C} = 0,025 \text{ мас. \%}. \text{ Предел обнаруже-}$$

ния [7] при доверительной вероятности $P=0,95$ и времени измерения $t=400$ с составляет

$$n_i = 2\sqrt{\frac{2I_{cp}}{t}} = 0,387 \text{ имп./с},$$

что соответствует $C_{min}=0,068$ мас. %.

Полученные результаты вполне приемлемы для практического применения метода, поскольку ошибка измерений углерода, задаваемая ГОСТ18895-97 для общепризнанного фотоэлектрического метода, составляет 0,024 мас. %.

Измерение углерода по спектрам рассеяния требует отсутствия фона сплошного спектра и четкого разделения комптоновского и рэлеевского пиков (рис. 2). Нам удалось добиться приемлемого качества спектра при интегральной загрузке детектора не более 17000 имп./с.

Экспериментальная градуировочная функция (рис. 3) для соотношения интегральных интенсивностей комптоновского и рэлеевского пиков $X=I_k/I_r$ характеризуется стандартным отклонением $s=0,033\dots 0,05$ % (в относительных величинах) и концентрационной чувствительностью

$$\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C} = 1,83 \text{ \%}/\text{мас. \%}.$$

Экспериментально установлено сильное влияние фона рассеянного сплошного спектра (плохая монохроматизация) на величину $\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C}$.

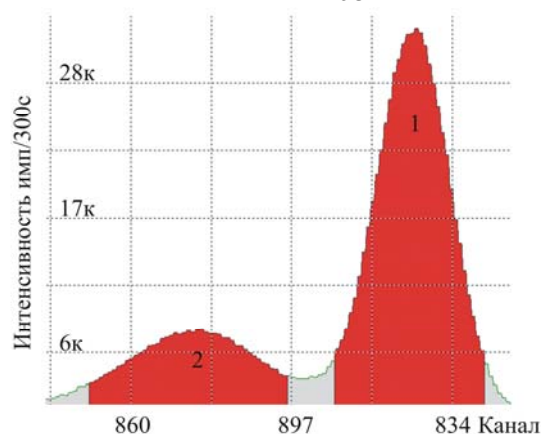


Рис. 2. Фрагмент спектра рассеяния стандартного образца 127-1 в области линии Ag-K α . Интегральная загрузка детектора 17000 имп./с. Время накопления спектра 300 с. 1 - рэлеевский и 2 - комптоновский пики соответственно. Выделены диапазоны измерения интегральной интенсивности

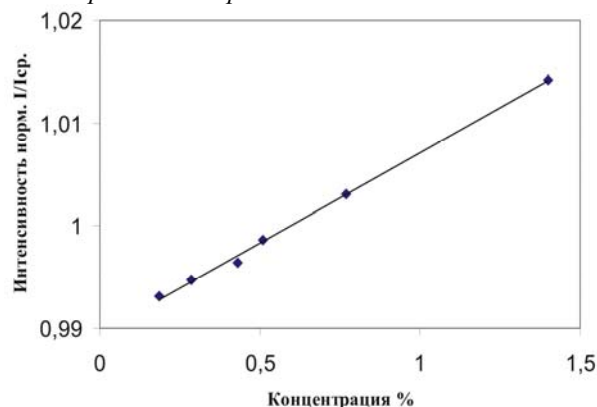


Рис. 3. Калибровочный график соотношения интегральных интенсивностей комптоновского и рэлеевского пиков для системы Fe-C. Загрузка детектора 13000 имп./с. Время накопления спектра 600 с

Расчет по формулам [5] для бинарной системы Fe-C дает $\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C} = 2,06 \text{ \%}/\text{мас. \%}$. При уровне указанного фона $< 2\dots 3$ % от интегральной интенсивности спектра экспериментальное значение $\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C}$ лежит в диапазоне $\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C} = 1,8\dots 2,0 \text{ \%}/\text{мас. \%}$, а при уровне фона $\sim 5\dots 10$ % наблюдается падение $\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C}$ до $1,1\dots 1,3 \text{ \%}/\text{мас. \%}$.

Величина стандартного отклонения зависит от выбора диапазона каналов, по которым производится набор импульсов при измерении комптоновского и рэлеевского пиков. Полученное значение S соответствует ошибке в измерении концентрации углерода

$$\Delta C = \frac{S}{\frac{\partial X}{\partial C}} = 0,018\dots 0,027 \text{ мас. \%}.$$

Оценка стандартного отклонения для соотношения сигналов [6] показывает, что для получения та-

кого значения S необходимо набрать в спектре около 10^7 имп., т. е. при интегральной загрузке детектора $1,3 \cdot 10^4$ имп./с время набора спектра около 700 с, что для практического применения метода неприемлемо. Поэтому необходимо работать при возможно больших загрузках детектора, не допуская при этом резкого увеличения мертвого времени и искажений спектра. На современных твердотельных детекторах приемлемое для количественных измерений комптоновского рассеяния качество спектра можно получить при интегральной загрузке не более $(3 \dots 4) \cdot 10^4$ имп./с, что требует времени измерения спектра рассеяния не менее 300...400 с.

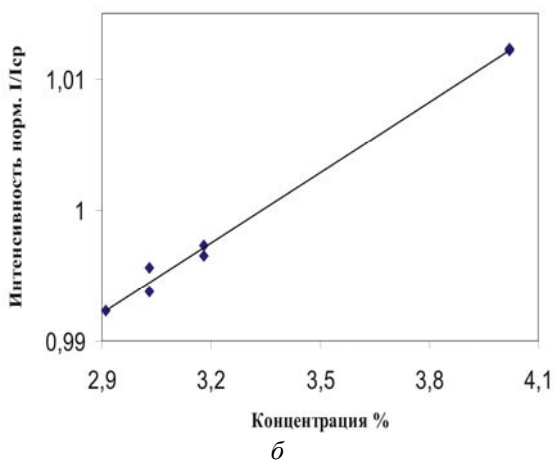
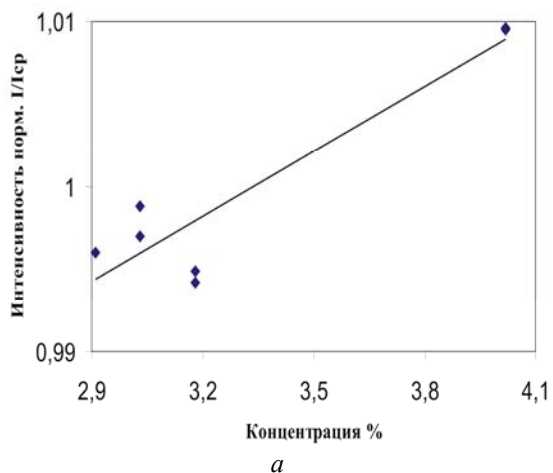


Рис. 4. Уменьшение дисперсии градуировочной функции после учета влияния остальных химических элементов в образцах на соотношение комптоновского и рэлеевского пиков: без поправки (а), с поправкой на вклад Si, P и S (б)

Расчетные значения концентрационной чувствительности $\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C}$, мас.% при измерении легких примесей в металлах по соотношению X интегральных интенсивностей комптоновского и рэлеевского пиков

| Z | Примесь | Металл | | | | | |
|---|---------|--------|------|------|------|------|------|
| | | Ti | Fe | Ni | Zr | Nb | W |
| 1 | H | 13,3 | 17,5 | 18,6 | 67,0 | 74,8 | - |
| 2 | He | 3,63 | 3,94 | 4,02 | 5,68 | 5,74 | 11,7 |
| 3 | Li | 2,43 | 2,63 | 2,68 | 3,62 | 3,65 | 6,17 |
| 4 | Be | 2,10 | 2,28 | 2,32 | 3,13 | 3,16 | 5,13 |
| 5 | B | 1,90 | 2,09 | 2,13 | 2,88 | 2,90 | 4,63 |
| 6 | C | 1,86 | 2,05 | 2,10 | 2,83 | 2,85 | 4,51 |

К недостаткам метода следует отнести необходимость введения поправки на вклад других легких элементов в соотношение интегральных интенсивностей пиков. Если различие в содержании других легких элементов в образце достигает ~1 мас.%, то их влияние приводит к заметному увеличению дисперсии градуировочной функции. На рис. 4 видно, что для стандартных образцов чугуна, различающего по концентрации кремния более чем на 1 % и фосфора на 0,7 %, введение поправки уменьшает дисперсию градуировочной функции, т.е. повышает точность измерений углерода. Поправка на влияние других легких элементов обеспечивает возможность измерения углерода в многокомпонентных системах, если изменение концентрации этих легких элементов не превышает нескольких процентов.

Таким образом, на примере системы Fe-C мы показали, что оба рассмотренных рентгеновских метода можно применять для измерения малого содержания легкого элемента в тяжелой матрице. Однако перспективы повышения точности и чувствительности при измерениях этими методами связаны с различными характеристиками спектров. Для РФА важно уменьшить отношение фона к концентрационной чувствительности, что позволит снизить предел обнаружения до величины 0,03...0,05 мас.% по углероду в стали. Увеличение скорости счета на линии углерода способствует повышению экспрессности анализа либо повышению точности за заданное время. С уменьшением атомного номера примеси отношение фона к концентрационной чувствительности резко возрастает, что приводит к ухудшению чувствительности метода.

Анализ по спектрам рассеяния сопряжен с необходимостью жесткой монохроматизации излучения, падающего на образец. Из-за низкой концентрационной чувствительности в этом методе для обеспечения надлежащей точности измерений приходится набирать интегральную интенсивность пиков рассеяния до уровня 10^7 имп. Поэтому, чтобы обеспечить приемлемое для практических целей время анализа (до 400 с), необходимо работать при загрузке детектора $\approx 3 \dots 5 \cdot 10^4$ имп./с, добиваясь хорошего качества спектров.

Оценим перспективи применения метода рассеяния для анализа других легких примесей в металлах, приведенных в таблице. Как следует из данных таблицы, концентрационная чувствительность измерений заметно возрастает с уменьшением атомного номера. Особенно резко это проявляется на системах металл-водород, в которых можно достичь предела обнаружения на уровне $10^{-4} \dots 10^{-3}$ мас.%. Учитывая бесконтактный характер измерений и высокий уровень автоматизации, можно рекомендовать этот метод как для научных, так и для практических измерений в радиационном материаловедении.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.rigaku.com>.
2. А.Н. Compton. A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements// *Phys. Rev.* 1923, v.21, p. 483-502.
3. А.А. Батурич, Е.А. Бугаев, И.Ф. Михайлов. Определение углерода в сталях на портативной рентгеноспектральной аппаратуре// *Заводская лаборатория*. 2007, т. 73, № 10, с. 26-27
4. И.Ф. Михайлов, А.А. Батурич. Модифицированная рентгенооптическая схема Брэгга-Соллера для сканирующего спектрометра // *Вісник СумДУ*. 2007, № 2, с. 27-32.
5. И.Ф. Михайлов, О.В. Соболев. Анализ легких элементов в кристаллических материалах по соотношению интенсивности комптоновского и релеевского рассеяния // *ОТТОМ*. 2003, т. 4, ч. 1, с. 340.
6. К.Х. Кляйнштюк, Б. Венер, К. Рихтер и др. *Рентгенофлуоресцентный анализ*. М.: «Металлургия», 1985, 255 с.
7. В.П. Афонин, Н.И. Комяк, В.П. Николаев, Р.И. Плотников. *Рентгенофлуоресцентный анализ*. Новосибирск: "Наука", 1991, 171 с.

Статья поступила в редакцию 05.10.2009 г.

ПОРІВНЯННЯ ДВОХ РЕНТГЕНІВСЬКИХ МЕТОДІВ ВИМІРЮВАННЯ ВУГЛЕЦЮ В СТАЛІ: ЗА ФЛУОРЕСЦЕНЦІЄЮ ТА РОЗСІЯННЯМ

І.Ф. Михайлов, О.А. Батурич, С.С. Борисова

Проведено зіставлення аналітичних можливостей двох рентгенівських методів аналізу легких елементів у важкій матриці: за інтенсивністю ліній флуоресцентного спектру (РФА) і за співвідношенням піків комптонівського і релеевського розсіяння - на прикладі системи залізо-вуглець в діапазоні концентрацій вуглецю 0,03...1,4 мас.%. Обидва методи дають для цієї системи приблизно однакові межі виявлення 0,03...0,07 мас.%. В РФА при малій інтенсивності фоновому сигналу вдалося отримати високу концентраційну чутливість $m=(I/I_b) \cdot (dI/dC) = 75$ %/мас.% і забезпечити точність вимірювань $\pm 0,025$ мас.%. Для вимірювання за співвідношенням піків розсіяння отримана концентраційна чутливість 1,86 %/мас.% (теоретична 2,05), тому для отримання точності вимірювань 0,024 мас.% необхідно набирати в кожному з піків не менше 10^7 імп., що вимагає часу вимірювання на Si(Li)-детекторі 500...1000 с. Показано, що різке підвищення концентраційної чутливості методу із зменшенням атомного номера легкого елемента відкриває хороші перспективи для аналізу водню, для якого $m = 10 \dots 100$ %/мас.%, а межа виявлення водню в металах - $\sim 10^{-4}$ мас.%.

COMPARISON OF TWO X-RAY METHODS FOR MEASUREMENT OF CARBON IN STEEL: BY FLUORESCENCE AND BY SCATTERING

I.F. Mikhailov, A.A. Baturin, S.S. Borisova

Comparison of the possibilities for analyzing light elements in heavy matrix by two methods: by the line intensities of fluorescent spectrum (XFA) and by the ratio of Compton and Rayleigh scattering intensities, for the example of iron-carbon system in the carbon concentration range from 0.03 to 1.4 mas.% was carried out. Both the methods provide almost similar thresholds of detectability 0.03...0.07 mas.% for this system. In XFA at low background intensity, it was possible to obtain high concentration sensitivity $m=(I/I_b) \cdot (dI/dC) = 75$ %/mas.% and to provide the measurement accuracy ± 0.025 mas.%. For measurements by the scattering peak ratio, the concentration sensitivity 1.86 %/mas.% was obtained (theoretical value is 2.05). Thus, to provide 0.024 mas.% sensitivity, it is necessary to accumulate not less than 10^7 counts for each peak that needs the measurement time 500...1000 s using Si(Li) detector. It was shown that concentration sensitivity jump with decreasing atomic number of light element offers good perspectives of the method for analysis of hydrogen with $m=10 \dots 100$ %/mas.% and $\sim 10^{-4}$ mas.% threshold of detectability for hydrogen in metals.