

高杂质钼铁中 Mo 等元素的能量色散 X 射线分析

李 岩^{*1}, 董秀文¹, 陈 新¹, 于志伟²

(1. 辽宁出入境检验检疫局, 辽宁大连 116001; 2. 大连海事大学, 辽宁大连 116026)

摘 要:对一批高杂质钼铁进行了能量色散 X 射线(EDX)分析,测出了 Mo 的质量分数以及所含 P、S、V、Ni 等杂质元素,并与 X 射线荧光(XRF)的分析结果做了比较。实验采用大载荷压力机将粉末样品压片,用扫描电子显微镜(SEM)检查样品的表面形貌。实验表明,Mo 和 Si 的分析结果令人满意,而 P、S、Cu 较差。

关键词:EDX; 钼铁; SEM; 压片样品

中图分类号:O657 **文献标识码:**A

1 前言

用一批标明 Mo 的质量分数为 41.0% 的钼铁冶炼 15CrMo 钢,结果成品钢材 Mo 的质量分数却远低于应达到的钢的 Mo 含量;而采用钼酸铅重量法对钼铁的 Mo 含量进行了复验,测得 Mo 的质量分数为 42.0%,与供货值基本相同。进一步用能量色散 X 射线(EDX)法对该批钼铁进行了分析,结果该批钼铁中 Mo 的质量分数仅为 7.34%,与实际按此含量配料所得成品钢材的 Mo 含量基本相同。从 EDX 上发现有大量的 P、S、V、Ni 等杂质元素存在,这些杂质元素所产生的共沉淀,导致钼酸铅重量法的分析出现假象,使 Mo 的分析值远高于实际值。样品表面形貌对 EDX 分析结果有一定的影响,用大载荷压力机将钼铁粉末样品压片,用扫描电子显微镜(SEM)观察发现,平坦、光滑的样品表面可得到较为满意的分析结果。另外,EDX 分析结果还与 X 射线荧光法(XRF)进行了比较,从实验结果看,EDX 的分析精度优于 XRF。

应用 XRF 分析钼铁的研究已有报道^[1],但应用 EDX 和 SEM 分析钼铁的报道尚不多见。EDX 适于对钼铁中的 Mo 和 Si 进行分析,但 P、S、Cu 的结果较差,其多元素扫描功能为研究杂质元素共沉淀所产生的干扰提供了帮助,也为避免化学法因分析对象改变所导致的错误分析结果提供了新的方法。

2 方法原理

EDX 法是用电子束轰击待测样品、产生 X 射线,X 射线能谱仪将在电子束作用下产生的待测元素的标识 X 射线按能量展谱,X 射线光子由探测器接收后给出电脉冲信号,按脉冲高度即能量大小分别进入不同的记数道,然后在记录仪或显示器上把脉冲数-脉冲高度的曲线显示出来。EDX 可以在一、二分钟内将所有元素的 X 射线谱同时记录或显示出来,由于应用细聚焦的电子束,使这一技术具有能获得极小选区内的化学成分的优点,与扫描电子显微镜联用,可以直观、准确地对微小区域的物质化学组成进行定性或定量分析,直接显示样品几平方毫米内的元素。EDX 具有操作迅速简便、实验结果的解释简洁清楚、分析过程不损坏样品等特点,应用十分广泛。

3 实验部分

3.1 主要仪器

美国 EDAX 公司的超薄窗 X 射线能谱仪;德国布鲁克公司的 SRS3400 型波长色散 X 射线荧光光谱

仪;荷兰 Philips 公司的 XL-30 型扫描电子显微镜。

3.2 仪器工作条件

X 射线能谱仪的测试条件:加速电压 15 kV,束斑直径 10 μm,死时间 < 30%,活时间 > 100 s。采用 SEC 因子校准法校正各元素的分析结果。

X 射线荧光仪的测试条件:电压 30~67 kV,电流 60~135 mA,Ar-CH₄气体 33 mL/min,铑靶,铍窗。

3.3 样品处理方法

将钼铁破碎,经缩分和研磨,并全部通过 120 目筛。EDX 分析样品按以下方式制备:一种是把松散的粉末分析样品直接用能谱仪分析;另一种是将粉末样品装入加工好的直径为 15 mm,深度为 3.5 mm 的软铝模具内,在万能材料试验机上用 750 kN 的力压成薄片状样品。为便于比较,还同时将钼铁标样压片样品进行分析。

4 实验结果

4.1 EDX 分析结果

4.1.1 样品分析 首先,采用 SEM 对钼铁样品表面形貌进行了观察。图 1 是原始粉末样品的形貌,图 2 是粉末样品压片后的形貌,分别所对应的 X 射线谱见图 3、图 4,测得的成分含量见表 1。从图及表中可以看到,样品中含有大量的 P、S、V、Ni 等杂质元素,粉末样品的 Mo 含量为 6.02%,压片样品的 Mo 含量为 7.34%,与按此含量配料所得成品钢材的 Mo 含量相近,压片样品的 Mo 含量比原始粉末样品的 Mo 含量高了 1% 以上。

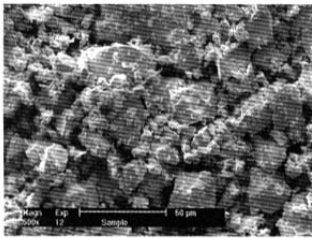


Fig. 1 SEM morphology of powder sample 400X

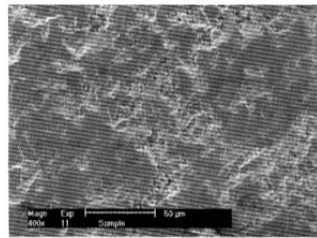


Fig. 2 SEM morphology of pressed powder sample 400X

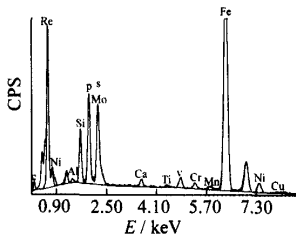


Fig. 3 Spectra of powder sample

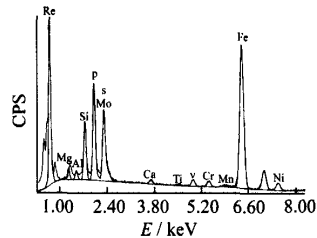


Fig. 4 Spectra of pressed powder sample

Table 1 Analysis results of ferromolybdenum alloy sample by EDX(wt%)

Sample	Al	Si	P	Mo	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Fe
Powder sample	0.22	2.24	5.10	6.02	2.56	0.64	0.26	1.44	0.74	0.78	5.29	0.90	69.37
Pressed powder sample	0.43	2.47	7.94	7.34	4.73	0.77	0.61	1.90	0.72	1.27	5.87	—	65.24

4.1.2 标样分析 采用 SEM 对编号为 BH0314-4 的标准钼铁样品的的形貌进行了观察。图 5、图 6 分别为原始标样和压片样的形貌,其对应的 EDX 分别见图 7、图 8。

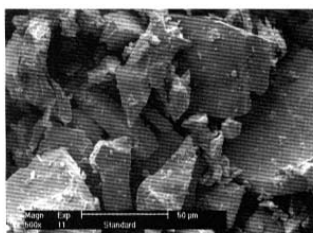


Fig. 5 SEM morphology of reference materials 500X

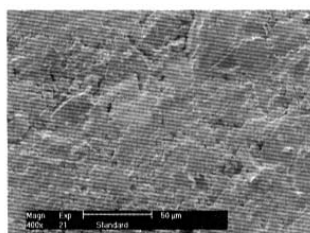


Fig. 6 SEM morphology of reference materials pressed powder sample 400X

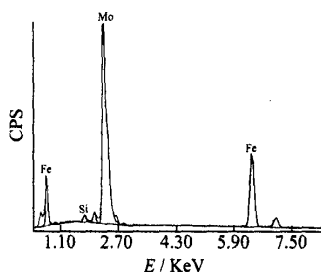


Fig. 7 Spectra of reference material

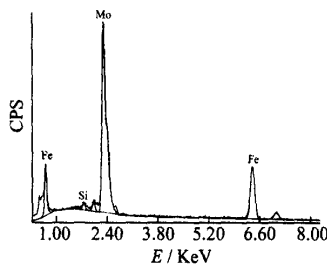


Fig. 8 Spectra of reference material pressed powder sample

标准钼铁样品的成分列入表 2,EDX 分析结果列入表 3。与样品的 X 射线谱相比,标样的能谱主要是 Fe、Si、Mo 三种元素的特征 X 射线,Mo、Si 的分析结果与标准值相近,粉末样品和压片样品相比,后者的分析结果更接近于标样值。两种形貌样品的 P、S、Cu 等元素均未检出。

Table 2 Chemical composition of reference material(wt%)

Element	Mo	Si	P	C	S	Cu
Content	60.08	0.45	0.023	0.049	0.065	0.191

Table 3 Analysis results of ferromolybdenum alloy reference material by EDX(wt%)

Element	Mo	Si	P	C	S	Cu	Fe
Powder sample	59.91	0.47	No found	No found	No found	No found	39.62
Pressed powder sample	60.01	0.45	No found	No found	No found	No found	39.54

4.2 XRF 分析

用 XRF 分析了压片样品和压片标样的成分,结果见表 4。样品中 Mo 的分析结果为 7.17%,与 EDX 的结果相近,但标样的分析结果为 55.1%,与标样值相差 5%,P、S、Cu 等元素虽然能检出,但与标样值相差较大。

Table 4 Analysis results of ferromolybdenum alloy sample and reference material by XRF(wt%)

Element	Mg	Al	Si	P	Mo	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Ni	O	Cu	Fe
Sample	0.52	0.48	3.33	7.45	7.17	3.77	0.48	0.17	1.00	0.19	0.18	5.27	6.62	0.42	58.7
Reference material	—	0.23	0.48	0.40	55.1	0.34	0.17	0.09	—	0.04	0.07	0.04	5.38	0.29	35.1

5 讨论

从以上结果可以看到,EDX 可以对钼铁中的 Mo 准确分析,压片样品好于粉末样品,EDX 优于 XRF。从实验情况看,Mo 和 Si 的分析结果较为理想,而 P、S、Cu 较差。EDX 的多元素同时分析功能为研究钼铁中其它元素共沉淀所产生的干扰提供了帮助,也为避免化学法给出错误的分析结果提供了另外的方法。

需要指出,影响EDX分析精度的因素很多,但最大误差一般来自样品本身^[2]。研究表明,把粉末研磨成具有较均匀的尺寸,再用压力机压实,所得结果的相对标准偏差可低于1.2%。EDX与波长色散谱仪的不同,在于它不受诸多几何因素的限制,可以测量整个样品面上的X射线,通过样品转动或入射电子束移动,减少各点间的变化,改善样品由于表面不光滑或样品本身不均匀而造成的误差,所以,从这一点上讲,EDX应当优于XRF。

通常,特征X射线光子的相对穿透深度很浅(1~50 μm),要获得样品的均匀分析结果,应考虑整个面积上灵敏度的均匀性,因为表面的不规则性会影响基质校正,特别是影响X射线吸收校正和电子背散射校正。表面的台阶会改变X射线在样品中的穿行距离,因而改变吸收引起的衰减^[3]。另外,样品的平坦和光滑也是重要的影响因素,表面倾斜会明显改变吸收校正,也会影响背散射。压片样品正是在以上几个方面有所改善,从而得到较之粉末样品更为准确的主含量分析结果。因此,应用EDX分析钼铁时,应尽量将样品磨细并用较大的力将其压实,使其具有平坦、光滑的表面。同时,可以用不同含量的钼铁标准样品绘制测量曲线,以使分析结果更为准确。

6 结论

(1)EDX可用于钼铁的分析,其中以Mo和Si的分析精度令人满意,而P、S、Cu的结果较差。

(2)采用750 kN的压力将粉末样品压片,使其具有平坦、光滑的分析表面并用SEM检查样品表面形貌,可以保证分析结果的准确性。

(3)EDX除可以用来分析钼铁中的Mo和Si外,还能对钼铁中的其它杂质元素进行定性分析,避免化学法由于杂质元素共沉淀所导致的错误分析结果。

参考文献:

- [1] TIE Sheng-nian(铁生年), MIAO Rui-xue(苗瑞雪). Metallurgical Analysis(冶金分析)[J], 1999, 19(5):53.
- [2] Central Iron and Steel Research Institute(钢铁研究总院). EXAM: Principle and Experiments(物质元素的X射线分析—能谱测试技术及其应用)[M]. Beijing(北京): Popular Science Press(科学普及出版社), 1984:27.
- [3] LIN Tian-hui(林天辉), ZHANG Jing-guo Translated(章靖国译). Electron Microprobe Analysis(电子探针显微分析)[M]. Shanghai(上海): Shanghai Scientific and Technical Publishers(上海科学技术出版社), 1980:17.

Study on Determination of Molybdenum in High Impurity Ferromolybdenum Alloy by EDX

LI Yan^{*1}, DONG Xiu-wen¹, CHENG Xin¹, YU Zhi-wei²

(1. Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian, Liaoning 116001;

2. Dalian Maritime University, Dalian, Liaoning 116026)

Abstract: The energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) was applied to the analysis of ferromolybdenum alloy with higher impurities contents. The determined values for Mo and impurities like P, S, V, Ni and so on were compared with the analysis results obtained with x-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The powder sample of the ferromolybdenum alloy was pressed into thinner disc using the hydraulic universal testing machine, and the disc sample's morphology is observed with scanning electron microscope (SEM). The results shows that the analysis results of element Mo and Si in molybdenum alloy are satisfied while the analysis results of element P, S, Cu are less satisfied.

Keywords: EDX; Molybdenum alloy; SEM; Pressed powder sample