

# Ferroötvözők elemzése energiadiszperzív röntgenspektrométerrel

**Az energiadiszperzív röntgenspektrométerek előnyös tulajdonságaiknak köszönhetően egyre nagyobb elterjedtségnek örvendenek az elem-analitikai laboratóriumok körében. Analitikai teljesítményjellemzőik is egyre közelebb kerülnek a hullámhossz-diszperzív berendezésekkel elérhető értékekhez. A cikkben megvizsgáljuk, hogy egy konkrét vizsgálati területen – a ferroötvözők kémiai összetételének meghatározásánál – milyen eredményességgel alkalmazhatók ezek a készülékek. Három típusu, – a vas- és acélmetsallurgiában gyakran alkalmazott ferroötvöző – ferromangán (FeMn), ferrokróm (FeCr) és ferroszilícium (FeSi) – esetében határozzuk meg és mutatjuk be a legfontosabb teljesítményjellemzőket (ismételhetőség, pontosság).**

A ferroötvözők fontos szerepet játszanak az acélok ötvözése során, ezért azok gyártásának nélkülözhetetlen segéd-, illetve hozaganyagai [1]. Piaci árak általában elég magas, ötvözött acélok esetében a termelési költség jelentős összetevőjét képezi.

Részben a magas ár, részben pedig a technológiai hatékonyság biztosítása miatt a ferroötvözők kémiai összetételét mind a gyártó, mind a felhasználó általában rendszeresen ellenőrzi. Elemzési feladatként a fő ötvözőkomponens, illetve komponensek (ha több mint egy ötvözőkomponens található az ötvözetben), valamint a szennyezők meghatározása jön szóba. A pontossági követelmények, elsősorban a fő ötvözőkomponensre vonatkozóan, jellemzően szigorúak, ezért a teljesítményjellemzők egy részének, elsősorban az ismételhetőséget, reprodukálhatóságot és pontosságot illetően, szigorú elvárásoknak kell megfelelni. Ez a tény behatárolja a meghatározásokra alkalmazható módszerek körét is.

Az alkalmazott módszerek egy része szabványos, klasszikus analitikai módszer [2, 3], melyek az említett elvárásoknak jól megfelelnek, más teljesítményjellemzőik – például a kimutatási képesség, érzékenység stb.

– már korántsem optimálisak, azonban az eredményekkel kapcsolatos elvárásokat illetően ezeket általában nem tekintik relevánsnak. Bizonyos esetekben, például a gyártási folyamat ellenőrzése, monitorozása során sokkal fontosabb lehet az időtényező, azaz az elemzések elvégzéséhez szükséges rövid időtartam. Ebben a tekintetben a klasszikus analitikai kémiai módszerek már egyáltalán nem jöhetnek számításba, ugyanis a mintát oldatba kell vinni, az esetleges zavaró komponenseket el kell választani a mérendőtől stb. Ezek miatt az elemzés több óráig eltarthat, sőt olyan módszer is van, amelyiknek az

időszükséglete meghaladja az egy munkanapot.

Az előbbi csoportba tartozó módszerek mellett alapvető fontosságúak az úgynevezett műszeres eljárások, ezek közös jellemzője, hogy az analitikai jelet valamilyen, a koncentrációval arányos fizikai vagy fizikai-kémiai sajátosság mérésére vezetik vissza. A módszerek egy része továbbra is igényli a szilárd minta oldatba vitelét, ez azonban általában egyszerűbb módon végezhető el, mert az olyan egyéb teljesítményjellemzők tekintetében mint a szelektivitás, ezek a módszerek jobbak az előző csoportban említettekénél. A pontossági elvárásoknak azonban – elsősorban a fő ötvözőkomponensek vonatkozásában – általában nem felelnek meg olyan mértékben ezek az eljárások, mint a klasszikus analitikai módszerek. A csoport két leggyakrabban alkalmazott analitikai módszere az atomabszorpciós (AAS)-, és az induktív csatolt plazma (ICP) spektrometria.

A műszeres módszerek másik csoportja nem igényli a szilárd halmazállapotú minta oldatba vitelét. Ezek az úgynevezett szilárdpróbás módsze-

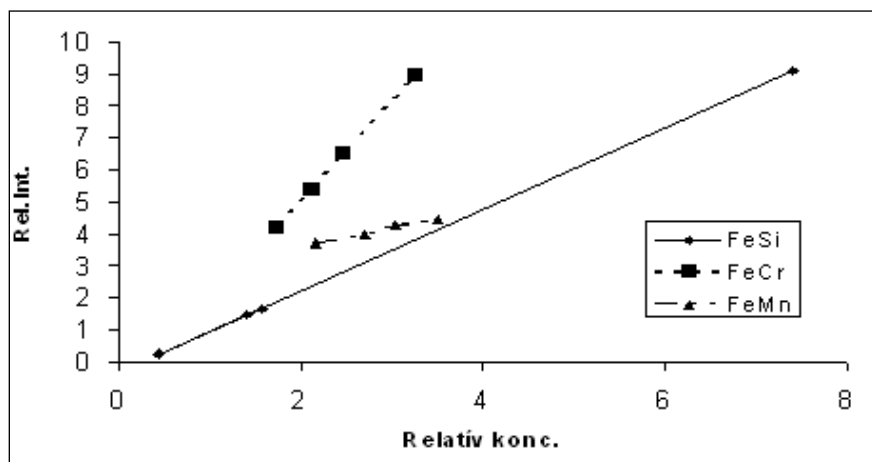
**1. táblázat.** Az EDX 3600B spektrométer fontosabb jellemzői:

Jellemző	Érték
A mérhető elemek tartománya	$^{11}\text{Na}$ – $^{81}\text{U}$
A mintakamra mérőközege	levegő, hélium, vákuum
Az egyidejűleg mérhető elemek száma	24
A röntgenső gerjesztő feszültsége:	0–50 kV, szoftveresen állítható
A röntgenső gerjesztő áramerőssége	0–1000 $\mu\text{A}$ , szoftveresen állítható
Az alkalmazott detektor típusa	SDD detektor, felbontóképessége 130 eV a Mn $K_{\alpha}$ vonalán
Az elemzendő minta típusa	tömb (fém, fémötvözet), por, folyadék
Tipikus elemzési idő	60–200 s
A szűrők száma és típusa	1: üres, 2: Mo+Al+Cu, 3: Al, 4: Mo, 5: Cu
Környezeti paraméterek	15–30 °C, $\leq 70\%$ rel. nedvesség

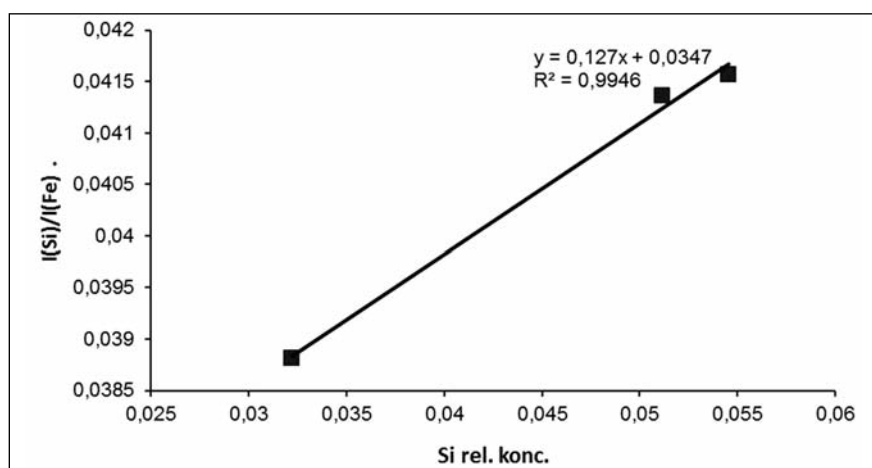
**2. táblázat.** A mérés során alkalmazott paraméterek

Ferroötvöző	Gerjesztő		Mérési idő [s]	Szűrő	Mért elemek
	feszültség [kV]	áram [ $\mu\text{A}$ ]			
FeMn	8,5	400	150	Nincs	Fe, Mn, Si
FeCr	15,0	400	150	Nincs	Fe, Cr, Si
FeSi	9,0	400	200	Nincs	Fe, Si, Mn, Ti

**Bánhidi Olivér** okleveles vegyész, okleveles korróziós szakmérnök, PhD. A Miskolci Egyetem Kémiai Intézetének c. egyetemi tanára, a Metalcontrol Kft. vizsgálatvezető laboratóriumi mérnöke.



■ 1. ábra. A három ferroötvöző fő ötvözőkomponenseinek kalibrációs egyenesei



■ 2. ábra. Az FeMn szilíciumtartalmára nyert kalibrációs egyenes

rek. A ferroötvözők tekintetében ezek közül a röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF) alapvető fontosságú, mert ez kielégíti mind a pontossággal, mind pedig a rövid elemzési idővel kapcsolatos elvárásokat is. Az XRF is igényel minta-előkészítést, azonban ennek időszükséglete jóval rövidebb, főképpen a pontosságot tekintve gyengébb eredményekhez vezető, mintából préseléssel tablettát készítő módszer esetében. Azonban jól felszerelt laboratóriumban az úgynevezett ömlesztéses módszer időszükséglete sem haladja meg a 30-40 percet [4].

Felépítésüket tekintve az XRF-spektrométerek két csoportba sorolhatók; a hullámhossz-diszperzív (WDX) és az energiadiszperzív (EDX) készülékek csoportjába [5].

A WDX-berendezések méreteiket tekintve robusztusak, nagy elektromos teljesítményt és hűtővizet igényelnek, csak laboratóriumban üzemeltethetők. Teljesítményjellemzőik

alapján kiválóan megfelelnek a ferroötvözők kémiai összetételének meghatározására.

Az EDX-spektrométerek már az 1960-as évek végén megjelentek, a kémiai összetétel meghatározása területén azonban csak az ezredfordulótól tekinthetők a WDX-berendezések konkurenseinek. Az EDX-spektrométerek mérési elve kis teljesítményigényű, kisméretű berendezések kifejlesztését tette lehetővé. Léteznek helyszíni vizsgálatokra is alkalmas konstrukciók, bár ezek csak erősen korlátozott pontosságú, elsősorban tájékoztató jellegű meghatározásokat tesznek lehetővé. Több újabb fejlesztésű laboratóriumi készülékben már a legmodernebb szilícium alapú SDD (Silicon Drift Detector) detektort alkalmazták, amelynek 140 eV a Mn  $K_{\alpha}$  vonalán (5899 eV) mért felbontóképessége.

Cikkünkben azt kívánjuk vizsgálni, hogy milyen eredményességgel alkalmazhatunk egy ilyen, méreteit te-

3. táblázat. A kalibrációs egyenesek regressziós koeficiense

Elem/mátrix	R <sup>2</sup>
Si/FeMn	0,9986
Mn/FeMn	0,9811
Cr/FeCr	0,9993
Si/FeSi	0,9999
Mn/FeSi	0,9780
Ti/FeSi	0,9982

kintve desktop laboratóriumi spektrométert ferroötvözők kémiai összetételének meghatározására. Ehhez a leggyakrabban alkalmazott három fajta vas előötvetet, a ferromangánt (FeMn), a ferrokrómot (FeCr) és a ferroszilíciumot (FeSi) választottuk.

### Kísérletek

#### – Az alkalmazott spektrométer

Kísérleteinkhez a kínai Skyray Instrument Inc. által gyártott EDX 3600B energiadiszperzív röntgen-spektrométert használtuk. A desktop laboratóriumi készülék fontosabb adatai az 1. táblázatban vannak feltüntetve.

#### – A vizsgált minták előkészítése

Első lépésként a mintákat 100  $\mu$ m szemcseméret alá őröltük. Majd kézi présrel bórsavval (3 g minta + 1 g bórsav), alapos homogenizálás után tablettákat préseltünk belőlük. Jóllehet ez az előkészítési eljárás általában rosszabb ismételtelhetőséget és pontosságot biztosít mint az ömlesztéses eljárás, az egyszerűsége miatt esett rá a választásunk.

#### – A mérés során alkalmazott paraméterek

Minden egyes ferroötvöző-típushoz külön analitikai programot készítettünk. A mérendő elemek köre magába foglalta a fő komponenseket (a vasat is), és egy vagy két szennyezőkomponenst is. Rendszámaikat tekintve a meghatározandó elemek közepes, illetve kis rendszámúak, ezért alacsony gerjesztőfeszültséget alkalmaztunk. A kis rendszámú elemek miatt a mintakamra a mérés során vákuum alatt volt.

Az alkalmazott paraméterek a 2. táblázatban találhatóak.

A táblázatban feltüntettük a mért

4. táblázat. A hiteles anyagminták mérése során nyert eredmények

Anyagminta	Paraméter	Mn	Cr	Si	Ti
Nr 583	Tanúsított érték, [m/m %]	86,42		0,396	
	mért érték, [m/m %]	86,2		0,45	
	RSD %	0,2		8,98	
	$\Delta C$ , [m/m %]	-0,22		0,054	
	Absz. $\Delta C/C_{\text{tanúsított}}$ [rel. %]	0,26		12,0	
Nr FeMn2	Tanúsított érték, [m/m %]	74,9		0,63	
	mért érték, [m/m %]	75,3		0,71	
	RSD %	0,079		2,97	
	$\Delta C$ , [m/m %]	0,4		0,08	
	Absz. $\Delta C/C_{\text{tanúsított}}$ [rel. %]	0,53		11,3	
Nr FeCr2	Tanúsított érték, [m/m %]		63,5	2,54	
	mért érték, [m/m %]		62,6	2,34	
	RSD %		0,19	7,94	
	$\Delta C$ , [m/m %]		-0,9	-0,2	
	Absz. $\Delta C/C_{\text{tanúsított}}$ [rel. %]		1,41	7,9	
Nr 204	Tanúsított érték, [m/m %]		71,9	0,12	
	mért érték, [m/m %]		72,1	0,106	
	RSD %		0,085	33,2	
	$\Delta C$ , [m/m %]		0,2	-0,014	
	Absz. $\Delta C/C_{\text{tanúsított}}$ [rel. %]		0,28	11,7	
Nr 203/5	Tanúsított érték, [m/m %]		70,7	0,78	
	mért érték, [m/m %]		70,4	0,82	
	RSD %		0,21	8,58	
	$\Delta C$ , [m/m %]		-0,3	-0,04	
	Absz. $\Delta C/C_{\text{tanúsított}}$ [rel. %]		0,42	5,13	
FeSi45	Tanúsított érték, [m/m %]	0,84		45,4	
	mért érték, [m/m %]	0,81		46,4	0,12
	RSD %	0,70		0,16	7,28
	$\Delta C$ , [m/m %]	-0,03		1,0	
	Absz. $\Delta C/C_{\text{tanúsított}}$ [rel. %]	3,57		2,20	
Nr 529	Tanúsított érték, [m/m %]	0,04		91,11	0,09
	mért érték, [m/m %]	0,047		91,3	0,081
	RSD %	18,0		0,11	8,64
	$\Delta C$ , [m/m %]	0,007		0,19	-0,009
	Absz. $\Delta C/C_{\text{tanúsított}}$ [rel. %]	17,5		0,21	10,0

elemeket is. A meghatározások során az elemek  $K_{\alpha}$  vonalain történt az intenzitások mérése, egy kivétel volt;

FeMn esetében a vas mérésére a  $K_{\alpha}$  vonal helyett a  $K_{\beta}$  vonalat alkalmaztuk, mert az előbbi átlapolt a mangán

$K_{\beta}$  vonalával. Ennek intenzitása kisebb volt a Fe  $K_{\alpha}$  intenzitásánál, de még megfelelő ismételhetséget biztosított.

#### – Kalibráció

A kalibrációs görbék felvételéhez a 4. táblázatban található ASMW. illetve EURO-NORM tanúsítással ellátott hiteles anyagmintákat használtunk, melyeket az intenzitás mérése során fellépő hatások csökkentése érdekében a relatív intenzitás (a mérendő elem intenzitása/a referencia elem intenzitása) – relatív koncentráció (a mért elem koncentrációja/a referencia elem koncentrációja) kapcsolat alapján készítettünk el. Referencia elemként, azaz belső vonatkozó elemként a vasat alkalmaztuk. A munkagörbéket lineáris regresszióval, a készülék beépített regressziós szoftverének segítségével állítottuk elő. Az 1. ábrán a három fő ötvözőkomponens kalibráló egyeneseit láthatjuk, az FeMn szilíciumtartalmára vonatkozó egyenest pedig a 2. ábrán mutatjuk be.

A kalibráció során nyert függvények determinációs koefficienseit – amelyek az illeszkedés jóságát jellemzik –, valamint a görbék felvételére alkalmazott minták tanúsított és mért értékeinek eltéréséből számolt szórás relatív százalékban megadva a 3. táblázatban tüntettük fel. Ez utóbbi mennyiség kétszerese tekinthető a kalibráció bizonytalanságának.

#### – Eredmények és értékelésük

A spektrométer kalibrációját követően tanúsítással ellátott hiteles anyagmintákat mérünk, hogy információt nyer-

jünk az ismételhetségre és a pontosságra vonatkozóan. A mérések során minden egyes anyagmintából

három párhuzamost készítettünk elő és mértünk le. A mérési eredményekből kiszámoltuk a mért komponensek átlagát, a párhuzamos mérések szórását – ez jelenti esetünkben a mérés ismételhetőségét –, és kiszámítottuk, hogy milyen mértékben térnek el a nyert átlagok a bizonylatolt koncentrációértékektől, ez pedig a meghatározás pontosságára ad információt.

Mivel a munkagörbék a relatív intenzitás–relatív koncentráció kapcsolaton alapulnak, a berendezés szoftvere az analitikai programok során egy úgynevezett 100% korrekciót végez. Ez azt jelenti, hogy úgy korigálja a nyert koncentrációértékeket, hogy azokat összegezve 100%-ot kapjunk eredményül.

Ez a módszer mindaddig korrekt eredményeket szolgáltat, amíg minden elemet mérünk az adott analitikai mérőprogramban. Esetünkben ez azonban nem teljesül, hiszen a ferroötvezők szinte mindegyike több-kevesebb korbont (C) tartalmaz, ezt pedig nem méri a berendezés. Ezért a korbontartalom értékével utólagosan (vissza) kellett korigálnunk az egyes komponensekre nyert koncentrációértékeket, a  $(100 - C)/100$  tényezővel való szorzással. Az eredményeket a 4. táblázatban tüntettük fel.

A kalibrációs görbéket és a 3. táblázatot megtekintve megállapítható, hogy azok lineárisak, 1-hez közeli determinációs együtthatóval. A szórások (RSD) a fő ötvözőkomponensek esetében jónak mondhatók, 0,66–2,25 rel.% tartományba esnek, a szennyezők esetében azonban már nagyobb értékek a jellemzőek. Ez több okra vezethető vissza, egyrészt a fő kom-

ponensek értékéhez képest jóval kisebb koncentráció kisebb impulzus-számot, következésképpen nagyobb szórást jelent, továbbá a fő ötvözőkomponensek okozta mátrix hatások is jobban érvényesülnek préseléssel előkészített minták mérésénél.

A főkomponensekre vonatkozóan a 4. táblázatban látható ismételhetőségi és pontossági jellemzők kiválóak, és egyértelműen bizonyítják, hogy a modern laboratóriumi ED-XRF spektrométerek képesek eleget tenni a ferroötvezők főkomponenseinek meghatározásával kapcsolatos szigorú követelményeknek.

A szennyezőket tekintve mind az ismételhetőségi, mind pedig a pontossági adatok rosszabbak. Ebben – hasonlóan a kalibrációs görbéknél tapasztalt szórásértékekhez – szerepe van a minták esetleges inhomogenitásának, és a főkomponensek által okozott mátrixhatásoknak is. Az értékelésnél figyelembe kell venni azt a tényt is, hogy a szennyezőelemek koncentrációja kicsi, és a kis rendszámú elemek (például Si) eleve rosszabb érzékenységgel mérhetők a nagyobb rendszámúakhoz képest, és így több esetben a mérendő koncentráció közel volt a mennyiségi elemzés alsó határához.

A minták préselése helyett ömlesztéssel történő előkészítést, illetve – megfelelő vizsgálatokat követően – mátrix-hatáskorrekciót alkalmazva a szennyezőkre vonatkozó teljesítményjellemzők bizonyára javíthatók.

### **Összefoglalás**

Közleményünkben háromféle ferroöt-

vözöt vizsgáltunk, hogy információt kapjunk arról, milyen eredményességgel alkalmazható egy modern laboratóriumi ED-XRF-spektrométer az ilyen típusú anyagok kémiai összetételének meghatározására. A kalibráció során, valamint hiteles anyagminták mérésénél nyert értéket megvizsgálva megállapítható, hogy a főkomponensek nagyon jó teljesítmény-jellemzőkkel mérhetők. A szennyezők esetében gyengébb értékek adódtak, melyek a mintaelőkészítés megváltoztatásával, valamint mátrixhatás-korrekció alkalmazásával javíthatók.

### **Irodalom**

- [1] *Rudolf Fichte*: Ferroalloys, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-WCH, 2005. Weinheim, 465.
- [2] Magyar Szabványügyi Testület: MSZ EN 25159:1994, Ferromangán és szilikomangán. A mangántartalom meghatározása. Potenciometriás módszer. Budapest, 1994.
- [3] Magyar Szabványügyi Testület: MSZ EN 28343:1994, Ferronikkel. A szilíciumtartalom meghatározása. Gravimetriás módszer. Budapest, 1994.
- [4] *Dr. Lakatos János, Dr. Bánhidi Olivér, Dr. Lengyel Attila, Dr. Lovrity Zita, Dr. Muránszky Gábor*: Analitikai Kémia anyagmérnököknek, Miskolci Egyetem, Digitális Tankönyvtár, 2010. Miskolc, 439.
- [5] *Záray Gyula*: Az elemanalitika korszerű módszerei, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2006, 367–372.

## **MVAE-hírek**

# **Új igazgató az MVAE-nél. Szorosabb együttműködés a cél**

**A Magyar Vas- és Acélipari Egyesülés 2016. október 28-án taggyűlést tartott. A taggyűlésen a szervezet igazgatójává választották dr. Móger Róbertet, az ISD Dunaferr Zrt. metallurgiafejlesztési főosztályvezetőjét. A frissen megválasztott vezetővel szakmai céljairól, terveiről beszélgettünk.**

*Kérem, mondja el pár szóban, milyen kapcsolatban volt az Egyesüléssel, mielőtt felkérték a vezetésére, illetve mit gondol az Egyesülés múltbeli tevékenységéről?*

Évek óta szakmai kapcsolatban álltam az Egyesüléssel a munkámból adódóan, és külső szemlélőként fi-

gyeltem a tevékenységüket. Az 1968-ban létrehozott és 1980-ban önálló egyesüléssé alakult Magyar Vas- és Acélipari Egyesülés az iparág szakmai érdekképviseleti szervezete. Ez alatt a közel ötven év alatt az Egyesülés az iparág megbízható partnere tudott maradni egy olyan forrongó időszakban, amit rendszerváltás,