

熔融制样-X 射线荧光光谱法测定 氮化硅锰中主次组分

刘伟^{1,2}, 张瑜^{1,2}, 杨菊蕾^{1,2}, 王珺^{1,2}

(1. 太原钢铁(集团)有限公司先进不锈钢材料国家重点实验室, 山西太原 030003;

2. 山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心, 山西太原 030003)

摘要:氮化硅锰是一种新型的炼钢增氮原料, 目前采用化学湿法分析硅、锰、磷和铁的含量, 实验流程相对较长, 操作相对繁琐。实验采用碳酸锂作氧化剂、四硼酸锂作熔剂、溴化铵作脱模剂, 熔融制样, 建立了氮化硅锰中硅、锰、磷和铁的 X 射线荧光光谱(XRF)分析方法。绘制校准曲线时, 考虑灼烧减量的影响, 采用硅锰标准样品中加入二氧化硅、三氧化二铁等纯物质的方法扩展了校准曲线线性范围。实验表明, 稀释比为 1:20, 在 1150℃ 熔融炉中熔融 8 min, 制得的玻璃片表面光滑、无气孔; 碳和氮元素无残留。精密度结果显示, 硅、锰、磷、铁测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$) 在 0.36%~2.3% 之间; 按照实验方法对 3 个氮化硅锰合金样品进行测定, 结果与国家标准的化学湿法结果相一致。

关键词:熔融制样; X 射线荧光光谱法; 氮化硅锰; 预氧化; 灼烧减量; 硅; 锰; 磷; 铁

中图分类号: O657.34; TF801+.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7571(2020)02-0007-05

氮是不锈钢中很重要的合金元素, 它可以部分替代贵重的镍, 提高奥氏体稳定性、平衡双相钢中相的比例、提高钢的强度。氮化硅锰作为一种新型氮添加剂, 其氮含量高, 在高氮合金钢生产中具有很好的应用前景^[1]。氮化硅锰的主要成分为 Si_3N_4 、 Mn_5N_2 , 伴随有未氮化的硅铁、硅锰及少量其他合金成分^[2], 典型成分范围为: 硅 38.0%~43.0%, 锰 10.0%~15.0%, 氮 26.0%~30.0%, 铁为余量。实验室一般分别参照氮化锰铁的国家标准(GB/T 5686.2—2008、GB/T 5686.1—2008、GB/T 5686.4—2008、GB/T 8654.1—2007)分析氮化硅锰中硅、锰、磷、铁的含量, 分析时间相对较长, 难以满足企业生产要求。

X 射线荧光光谱法(XRF)具有测定范围宽、精度高、可同时分析多种元素的优点, 已经有广泛应用于钢铁、合金、矿石、炉渣等冶金原辅材料的检验^[3]。硼酸盐熔融制样法作为 X 射线荧光光谱法的主要制样手段, 克服了粉末压片法矿物效应和粒度效应的影响, 一定程度上降低了共存元素引起的基体效应, 因而被认为是 X 射线荧光光谱分析中最精确的制样方法^[4], 已经用于锰铁、硅铁、硅锰合金等品种

的检验^[5-9], 但熔融制样-X 射线荧光光谱法测定氮化硅锰中多元素的方法还鲜见报道。

本文借鉴 X 射线荧光光谱法分析硅锰合金的经验, 使用碳酸锂对氮化硅锰进行预氧化, 降低了熔融制样时样品腐蚀铂-金坩埚的风险; 为了减少试样中碳、硫、氮等元素的烧损对准确度的影响, 本文匹配生产样品组成, 预设系列校准样品的灼烧减量为 30%, 并采用二氧化硅等纯物质与硅锰标准物质配制校准样品, 制作校准曲线, 解决了缺乏氮化硅锰标准样品的问题, 建立了 X 射线荧光光谱法快速测定氮化硅锰中硅、锰、磷、铁的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

ARL 9900 型 X 射线荧光光谱仪(美国热电公司), 仪器测量条件见表 1; TNR Y-01A 熔样机(洛阳特耐实验设备有限公司); 箱式电阻炉(洛阳特耐实验设备有限公司); 铂-金坩埚(95%Pt+5%Au); 上端内径 58 mm, 下端内径 31 mm, 高 25 mm。

氮化锰铁标准样品(Y5BC35614-2016), 氮化硅铁标准样品(GSB03-2469-2008), 二氧化硅(光谱纯);

收稿日期: 2019-09-02

作者简介: 刘伟(1981—), 男, 高级工程师, 大学本科, 主要从事钢铁及冶金原材料的 X 射线荧光光谱分析工作; E-mail:

liuweil@tisco.com.cn

表 1 仪器测量条件

Table 1 Measuring conditions for instrument

谱线 Spectral line	峰位 2θ 角 Peak position/(°)	晶体 Crystal	准直器 Collimator/(°)	测定时间 Determination time/s	电压 Voltage/kV	电流 Current/mA
Si Kα _{1,2}	108.990	PET	0.25	12	30	80
Mn Kα _{1,2}	62.973	LIF200	0.15	12	50	50
P Kα _{1,2}	141.035	GE111	0.60	20	30	80
Fe Kα _{1,2}	57.518	LIF200	0.15	12	50	50

三氧化二铁(光谱纯);四硼酸锂(分析纯);碳酸锂(分析纯);溴化铵溶液(分析纯);400 g/L。

1.2 试样制备

称取 8.0000 g 四硼酸锂熔剂于熔融用铂-金坩埚中,平铺以覆盖坩埚底部;称取 0.4000 g 氮化硅锰试样与 1.200 g 碳酸锂于玻璃皿上混合后,将混合物转移到熔剂上,混合物不能接触坩埚壁。将盛有试样的坩埚置于 730 °C 箱式电阻炉中加热 30 min 后取出。

待盛有预氧化后试样的铂-金坩埚冷却后,加入 4 滴溴化铵溶液,放入熔样机中在 1150 °C 下熔融 8 min(静置加热 3 min,旋转摇动 5 min)。取出冷却,得到无气泡的玻璃片。用 X 射线荧光光谱仪测定待测元素的含量。

1.3 校准样品系列的制备

由于氮化硅锰没有国家标准样品,实验选用标

准物质氮化锰铁(GSB03-1797-2005)、氮化硅铁(GSB03-2469-2008),选取二氧化硅、三氧化二铁与硅锰标准样品(YSBC28611-2010)配制形成具有一定梯度,含量范围合适的校准曲线。熔融时碳、硫、氮等元素烧损,由于样品中碳、硫含量较低,根据氮化硅锰中氮的典型成分,将校准曲线系列样品的灼烧减量(LOI)设定为 30%。校准曲线系列样品各元素含量见表 2。以表 2 中合成 1# 校准样品(硅质量分数为 45.01%)为例来说明合成校准样品的制备过程:称取 0.0700 g 锰硅合金(YSBC28611)标准物质于玻璃表面皿上,与 1.2000 g 碳酸锂混匀,再准确加入 0.3637 g 二氧化硅,0.0571 g 三氧化二铁纯物质,按 1.2 方法进行预氧化后,熔融制备成玻璃熔片。其余合成校准样品按表中称样量称取标准样品和纯物质,其他操作相同。

表 2 校准样品系列中各元素含量

Table 2 Content of each element in calibration sample series

样品编号 Sample No.	称样量 Mass	参考值 Reference ω/%				
		Si	Mn	P	Fe	LOI
合成 1#	0.0700 g(YSBC28611)+0.3637 g SiO ₂ +0.0571 g Fe ₂ O ₃	45.01	10.94	0.036	13.50	30
合成 2#	0.0800 g(YSBC28611)+0.3210 g SiO ₂ +0.0714 g Fe ₂ O ₃	40.37	12.51	0.041	16.50	30
合成 3#	0.1200 g(YSBC28611)+0.2140 g SiO ₂ +0.0857 g Fe ₂ O ₃	29.30	18.76	0.062	21.00	30
合成 4#	0.1000 g(YSBC28611)+0.3209 g SiO ₂ +0.0429 g Fe ₂ O ₃	41.08	15.63	0.051	12.50	30
合成 5#	0.0500 g(YSBC28611)+0.4493 g SiO ₂ +0.0286 g Fe ₂ O ₃	54.29	7.82	0.026	7.50	30
合成 6#	0.2800 g(GSB03-1797)+0.1070 g SiO ₂	13.69	51.81	0.128	—	30

2 结果与讨论

2.1 试样预氧化

在本实验中,氮化硅锰含有少量的未氮化的合金,因此需要预氧化。直接在空气中灼烧或硝酸盐氧化均不完全;采用过氧化钠氧化存在反应剧烈、试样容易迸溅的缺陷,而且易带入杂质元素;碳酸盐对铁合金样品氧化效果较好,且分解试样后的产物对待测元素强度吸收小。因此本文选择碳酸锂作为试样的预氧化剂。

为缩短氧化时间,保证氧化的效果,通过试验,将 1.200 g 碳酸锂与 0.4000 g 氮化硅锰试样在表面皿中混合均匀后,转移至铺有熔剂的铂-金坩埚中,于 730 °C 的箱式电阻炉中加热反应 30 min,既可以有效氧化试样,避免铂-金坩埚腐蚀,又不会导致样品迸溅损失。

2.2 熔剂的选择与用量

熔融制样常用的熔剂有偏硼酸锂、四硼酸锂或它们的混合物。在本实验中,采用四硼酸锂或混合熔剂($m_{四硼酸锂} : m_{偏硼酸锂} = 2 : 1$)均能制得无结晶的

玻璃片。由于预氧化过程直接在盛有熔剂的铂-金坩埚中进行,相比较其他熔剂,四硼酸锂熔点更高,能更有效地保护铂-金坩埚不被腐蚀。因此,本实验采用四硼酸锂作熔剂。

当熔剂用量低于 5 g 时,熔融液不易完整地覆盖住铂-金坩埚底部;而熔剂用量在 6 g 及以上时可得足够完整的玻璃熔片,同时也保证玻璃熔片具有足够的厚度。实验将四硼酸锂熔剂平铺在坩埚底部,其上覆盖氧化剂与试样的混合物,为避免试样与坩埚壁直接接触,本文选择熔剂用量为 8.0000 g。

2.3 稀释比

对同一个试样,分别按照稀释比(试样与熔剂的质量比)为 1:10、1:20、1:30、1:40 进行熔融制备玻璃片。结果表明,当稀释比为 1:10 时,氧化剂的量也需相应增加,样品易迸溅损失;稀释比为 1:20 及以上比例时,样品前期处理过程反应温和,均能得到完好的玻璃熔片。随着稀释比例增大,样品中低含量元素的强度降低,分析误差增大。因此实验最终确定试样量为 0.4000 g,熔剂量为 8.0000 g,即稀释比为 1:20。

2.4 熔融温度、熔融时间

分别选定 1000、1050、1100、1150、1200 °C 的熔融温度按照上述实验条件制备熔片。试验发现,在 1000 °C 和 1050 °C 熔融试样时,熔融玻璃片边部及底部气泡较多;在 1100 °C 熔融试样时,有较好的流动性,玻璃片气泡基本排尽,但偶尔仍有极少量残余气泡;而 1150 °C 及以上制备熔片,试样熔融完全,玻璃片成型完好。本文最终选择 1150 °C 作为熔融温度。

在上述实验条件下,设置熔融时间分别为 5、6、8、10、12 min,各制得 8 个玻璃熔片,测量其中主量元素硅、铁的强度,计算相对标准偏差(RSD),以确定最佳熔融时间。结果表明,熔融时间为 5 min 时,硅、铁元素测量强度的相对标准偏差(RSD)分别为 0.45% 和 1.0%;当大于 6 min 时,硅、铁元素测量强度的相对标准偏差趋于稳定(见图 1)。综合考虑熔融设备的使用功率及实验效率,本文选择熔样温度为 1150 °C,熔融时间为 8 min。

在此温度和时间下熔融制得玻璃片,通过采用红外线吸收法和热导法检测其中碳和氮含量,统计平均值分别为 0.001% 和 0.002%。可认为在 1150 °C 温度下熔融 8 min,碳和氮元素无残留。

2.5 校准曲线回归精度和方法检出限

按 1.3 配制校准样品,制备校准熔片,按设定的仪器条件测定各元素的 X 射线荧光强度。以系列校

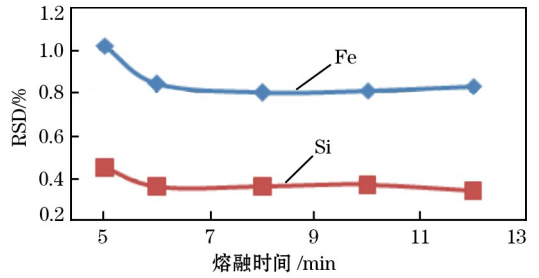


图 1 不同熔融时间下 SiK α 、FeK α X 射线荧光强度的相对标准偏差

Fig. 1 Relative standard deviation of XRF intensities of SiK α and FeK α at different fusion time

准样品各元素的含量为横坐标,以 X 射线荧光强度为纵坐标,建立校准曲线。校准曲线的回归精度(SEE)及方法的检出限(LOD)见表 3。式(1)、(2)分别为校准曲线回归精度和检出限的计算公式。

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-2}} \quad (1)$$

式中: Δ 为校准样品确定值和计算值之差; n 为校准样品数量; $n-2$ 为自由度。

$$LOD = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \quad (2)$$

式中: m 为单位含量的计数率; I_b 为背景计数率,cps; t_b 为背景测量时间,s。

表 3 曲线回归精度及方法检出限

Table 3 Regression precision and LOD of method

元素 Element	含量范围 Content range	曲线回归精度(SEE) Standard error of estimate	方法检 出限 LOD
Si	13.69~54.29	0.1558	0.021
Mn	7.82~51.81	0.1231	0.021
P	0.0136~0.128	0.0010	0.0074
Fe	7.5~21.0	0.1398	0.0049

2.6 精密度试验

选择氮化硅锰试样,在所选的最佳实验条件下,平行制得 10 个玻璃片,在 X 射线荧光光谱仪上测定各元素含量,进行精密度考察。计算求得各组测定结果的标准偏差(SD)及相对标准偏差(RSD),见表 4。

2.7 正确度试验

选取 3 个氮化硅锰样品进行验证,通过比较本法测定结果与国家标准的化学湿法测定结果来考察方法的正确度,对比结果见表 5。

表 4 氮化硅锰试样的精密度结果 (n=10)

Table 4 Precision test results of silicon-manganese nitride sample

元素 Element	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	SD w/%	RSD/ %
Si	44.01,43.81,43.84,43.91,44.10,44.21,44.18,44.07,43.97,44.28	44.04	0.158	0.36
Mn	12.17,12.24,12.32,12.25,12.17,12.07,12.28,12.11,12.23,12.18	12.20	0.077	0.63
P	0.0452,0.0446,0.0459,0.0459,0.0463,0.0466,0.0433,0.0448,0.0468,0.0454	0.0455	0.0011	2.3
Fe	13.69,13.54,13.39,13.52,13.66,13.44,13.61,13.64,13.49,13.74	13.57	0.114	0.84

表 5 氮化硅锰中各组分测定结果对比

Table 5 Comparison results of silicon-manganese nitride

样品 Sample	方法 Method	w/%			
		Si	Mn	P	Fe
1# (w(N)=28.4%)	本法	46.52	8.30	0.055	13.51
	国标方法*	46.27	8.12	0.054	13.46
2# (w(N)=26.6%)	本法	44.04	12.20	0.046	13.59
	国标方法*	43.81	12.22	0.047	13.41
3# (w(N)=26.4%)	本法	43.22	11.32	0.043	14.53
	国标方法*	43.01	11.20	0.046	14.74

注:* 国标方法中, Si 采用 GB/T 5686.2—2008 的高氯酸重量法; Mn 采用 GB/T 5686.1—2008 的高氯酸氧化滴定法; P 采用 GB/T 5686.4—2008 的钼蓝光度法; Fe 采用 GB/T 8654.1—2007 的三氯化钛-重铬酸钾滴定法。

参考文献:

[1] 宋赞, 苏长永, 白苗苗, 等. 氮化硅锰合金的制备技术[J]. 钢铁研究, 2016, 44(4): 55-58.
SONG Zan, SU Chang-yong, BAI Miao-miao, et al. Preparation technology of MnSiN alloy[J]. Research on Iron and Steel, 2016, 44(4): 55-58.

[2] 杨勇, 吴伟, 刘浏. 硅锰合金增氮制备氮化硅锰[J]. 钢铁研究学报, 2018, 30(6): 441-446.
YANG Yong, WU Wei, LIU Liu. Preparation of Si-Mn-N alloy by adding nitrogen to silicon-manganese alloy[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2018, 2018, 30(6): 441-446.

[3] 王立新, 王烽, 曹吉祥, 等. 冶金仪器分析技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

[4] 吉昂, 陶光仪, 卓尚军, 等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003.

[5] 刘伟, 曹吉祥, 郭云涛, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定硅锰合金中硅锰磷[J]. 冶金分析, 2015, 35(8): 51-54.
LIU Wei, CAO Ji-xiang, GUO Yun-tao, et al. Determination of silicon, manganese, phosphorus in silicon manganese alloy by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(8): 51-54.

[6] 吴超超, 陈自斌, 邢文青, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定锰铁、硅锰合金中锰硅磷[J]. 冶金分析, 2018, 38(3): 14-21.
WU Chao-chao, CHEN Zi-bin, XING Wen-qing, et al. Determination of manganese, silicon, phosphorus in ferromanganese and silicomanganese alloy by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 28(3): 14-21.

[7] 李小青. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定锰铁和金属锰中锰硅磷[J]. 冶金分析, 2018, 38(6): 39-42.
LI Xiao-qing. Determination of manganese, silicon, phosphorus in ferromanganese and manganese metal by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(6): 39-42.

[8] 徐建平. 四硼酸锂坩埚内预氧化熔融制样-X 射线荧光光谱法测定锰铁及锰硅合金中的硅、锰、磷[J]. 理化检验: 化学分册 (Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis), 2016, 52(11): 1344-1346.

[9] 鲍希波, 石毓霞, 赵靖, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定硅铁合金中主次元素[J]. 冶金分析, 2010, 30(5): 14-18.
BAO Xi-bo, SHI Yu-xia, ZHAO Jing, et al. X-ray fluorescence spectrometry for the determination of major and minor elements in ferro-silicon alloy with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(5): 14-18.

Determination of major and minor components in silicon-manganese nitride by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation

LIU Wei^{1,2}, ZHANG Yu^{1,2}, YANG Ju-lei^{1,2}, WANG Jun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron & Steel (group) Co., Ltd.,

Taiyuan 030003, China;2. Technology Center, Shanxi Taiyuan Stainless Steel Co., Ltd., Taiyuan 030003, China)

Abstract: Silicon-manganese nitride is a new type of raw material for nitriding in steelmaking. At present, the contents of silicon, manganese, phosphorus and iron are usually analyzed by wet chemical method. The experimental procedures are relatively time-consuming and the operation is relatively tedious. The determination method of silicon, manganese, phosphorus and iron in silicon-manganese nitride by X-ray fluorescence (XRF) was established using lithium carbonate as oxidant, lithium tetraborate as flux and ammonium bromide as release agent. The influence of loss on ignition (LOI) was considered during the preparation of calibration curve. The linear range of calibration curve was extended by adding pure materials (such as SiO_2 and Fe_2O_3) into the standard sample of ferromanganese-silicon. Experiments showed that the prepared glass beads had smooth surface without gas pores under the following conditions: the dilution ratio was 1 : 20; the mixture was fused in a melting furnace at 1150 °C for 8 min. Meanwhile, there were no residues for carbon and nitrogen. The precision results showed that the relative standard deviations (RSD, $n = 10$) of Si, Mn, P and Fe were between 0.36% and 2.3%. Three samples were determined according to the experimental method, and the found results were consistent with those obtained by wet chemical method in national standard method.

Key words: fusion sample preparation; X-ray fluorescence spectrometry; silicon-manganese nitride; pre-oxidation; loss on ignition; silicon; manganese; phosphorus; iron

广告目次

封面	布鲁克(北京)科技有限公司	内 4	醴陵市金利坭坭瓷厂
封二	岛津企业管理(中国)有限公司	内 5	德国 OBLF 分析仪器公司
封三	南京和澳自动化科技有限公司	内 6	湖南省醴陵市万财坭坭瓷业有限公司
封底	湖南火神仪器有限公司	内 7	四川新先达测控技术有限公司
内 1	株式会社理化学	内 8	钢研纳克检测技术股份有限公司
内 2	北京泰格瑞祥科技有限公司	内 9	钢研纳克检测技术股份有限公司
内 3	北京海光仪器有限公司	内 10	弗尔德(上海)仪器设备有限公司