



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98040** (13) **U**  
(51) МПК  
**G01N 23/20** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

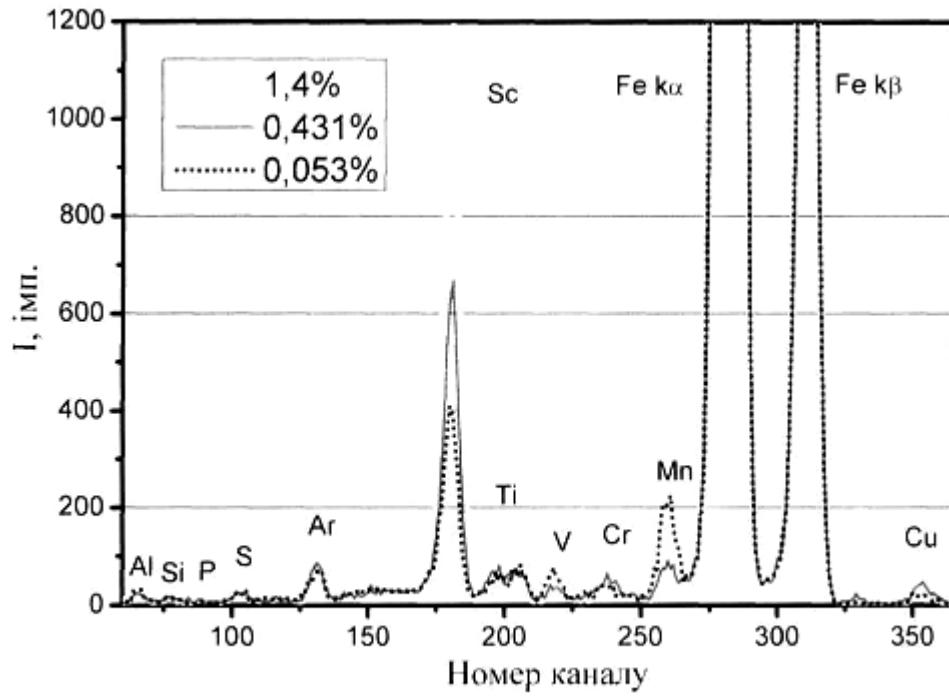
(21) Номер заявки: <b>u 2014 12863</b>	(72) Винахідник(и): <b>Михайлов Ігор Федорович (UA), Батурін Олексій Анатолійович (UA), Михайлов Антон Ігоревич (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>01.12.2014</b>	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.04.2015</b>	(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</b>
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.04.2015, Бюл.№ 7</b>	

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВУГЛЕЦЮ В СТАЛІ

### (57) Реферат:

Спосіб визначення вмісту вуглецю в сталі включає в себе опромінення зразка потоком монохроматизованого рентгенівського випромінювання через колімаційну систему і реєстрацію структурних відбиттів цементиту, за інтенсивністю яких визначають вміст вуглецю. Потік монохроматизованого рентгенівського випромінювання отримують за допомогою вторинної мішені, матеріал якої вибирають так, щоб його лінії флуоресценції знаходилися в діапазоні довжин хвиль, де відсутні лінії флуоресценції зразка, наприклад в діапазоні довжин хвиль 0,30-0,48 нм, а колімаційну систему налаштовують на пропускання структурних відбиттів тільки цементитної фази.

UA 98040 U



Фиг. 1

Корисна модель належить до галузі аналітичної хімії та технічної фізики, а також до різних галузей науки, техніки і технології, де потрібна інформація про склад досліджуваних об'єктів. Вона може бути використана для діагностики елементного і фазового складу багатофазних систем в гірничорудній, хімічній і металургійній промисловості, зокрема, при розробці технології виробництва сталей.

Відомий спосіб визначення вуглецю в сталі [1], що вибраний як аналог. Він заснований на збудженні флуоресцентного спектра зразка первинним джерелом рентгенівського випромінювання, виділенні з цього спектра характеристичної лінії вуглецю за допомогою багатозарядного дзеркала Co/C, вимірюванні інтенсивності цієї лінії і зіставленні її з градувальним графіком. Недоліком цього способу є невисока надійність отриманих вимірів, оскільки для флуоресцентної лінії C-Ka (4,48 нм) товщина шару виходу флуоресценції зі сталевого зразка не перевищує 0,03 мкм, що не дає підстав переносити дані, отримані в тонкому шарі, на весь об'єм зразка. Також слабкий сигнал C-Ka не дозволяє надійно проводити вимірювання в сталях з вмістом вуглецю менше 0,6 % мас. Крім того, при наявності забруднень на поверхні (наприклад, вуглеводнями) отримані дані можуть спотворюватися або приводити до помилкових результатів.

Відомий також спосіб визначення вуглецю в сталі [2], який є найбільш близьким до пропонованого способу і обраний за найближчий аналог. Він полягає в опроміненні досліджуваного сталевого зразка первинним випромінюванням рентгенівської трубки з паладієвим анодом через мідний фільтр товщиною 100 мкм, який поглинає жорстку частину рентгенівського випромінювання трубки, здатну збуджувати флуоресценцію K-серії міді в досліджуваному зразку. За інтенсивністю "монохроматизованого" випромінювання трубки, відбитого від кристалічних площин решітки цементиту ( $Fe_3C$ ) сталевого зразка, визначають вміст вуглецю в досліджуваному зразку. В пропонованому способі за рахунок виключення можливості збудження флуоресцентного випромінювання міді, яка завжди присутня в сталевих зразках і спотворює вимірювані дані, вдалося поліпшити точність визначення вуглецю в сталі до  $0,035 \pm 0,060$  % мас. [2, 3]. Хоча ця величина помітно вища, ніж у аналога [1], вона не забезпечує необхідну точність вимірювань вмісту вуглецю в сталях [4], що становить соті частки відсотка. Це пов'язано з наявністю високого фону, створюваного іншими супутніми домішками (в першу чергу Ni і Cu), які збуджуються первинним рентгенівським випромінюванням, що проходить через фільтр.

Задачею корисної моделі є підвищення чутливості і точності аналізу, а також контроль хибних вимірів.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі визначення вуглецю в сталі, що включає в себе опромінення зразка потоком монохроматизованого рентгенівського випромінювання через колімаційну систему і реєстрацію структурних відбиттів цементиту, за інтенсивністю яких судять про вміст вуглецю, потік монохроматичного рентгенівського випромінювання отримують за допомогою вторинної мішені, матеріал якої вибирають так, щоб його лінії флуоресценції знаходилися в діапазоні довжин хвиль, де відсутні лінії флуоресценції зразка, а колімаційну систему налаштовують на пропускання структурних відбиттів тільки цементитної фази; також матеріал вторинної мішені вибирають з ряду хімічних елементів, характеристичне випромінювання яких лежить в діапазоні довжин хвиль 0,30-0,48 нм.

Суть корисної моделі полягає в тому, що для зниження впливу фону вибирають такий матеріал вторинної мішені, флуоресцентні лінії якого знаходяться на ділянці флуоресцентного спектра зразка, що вільна від ліній флуоресценції його домішок (наприклад, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W та ін.), тобто матеріал, який не зустрічається в сталях чи зустрічається вкрай рідко. Крім того, цементит ( $Fe_3C$ ), що має складну кристалічну решітку, дає безліч відносно слабких дифракційних відбиттів, частина яких накладається на сильні відбиття фериту. При використанні одного рентгенівського випромінювача з фіксованою довжиною хвилі характеристичного випромінювання (наприклад, міді) доводиться використовувати не найбільш інтенсивні структурні відбиття цементиту і не завжди можна уникнути накладення на них відбиттів інших фаз зразка. Підбір матеріалу вторинного випромінювача і відповідне налаштування колімаційної системи, дозволяють оптимізувати процес вибору вимірюваних структурних відбиттів, охопити відразу кілька окремо розташованих інтенсивних відбиттів цементиту і уникнути накладення відбиттів від інших фаз, яке призводить до хибних вимірів. В результаті чого досягається поставлена в корисної моделі задача.

В сталях відсутні деякі хімічні елементи, які можуть бути використані як джерела вторинного рентгенівського випромінювання, що посилюються відбиттям від цементитної фази. За основу ми взяли хімічні елементи третьої групи Періодичної системи Д.І. Менделєєва від хлору до скандію, які відсутні в сталях. Цьому ряду відповідає діапазон характеристичних довжин хвиль

від 0,3031 нм (Sc-K $\alpha$ ) до 0,473 нм (Cl-K $\alpha$ ). У зазначений діапазон довжин хвиль потрапляє також характеристичне випромінювання L-серій хімічних елементів від родію до йоду п'ятого періоду Періодичної системи, які також відсутні в сталях.

5 Зазначений діапазон довжин хвиль при відповідному налаштуванні колімаційної системи забезпечує можливість вимірювань структурних відбиттів цементиту в будь-якій заданій ділянці з широкого діапазону міжплощинних відстаней  $d=0,15-5\div 0,337$  нм. Це дозволяє вибрати для вимірювання такі діапазони  $d$ , де не містяться не тільки відбиття основної фази  $\alpha$ -Fe, а й інших значущих фаз зразка, наприклад, залишкового аустеніту ( $\gamma$ -Fe). Зрозуміло, що накладення відбиттів сторонніх фаз на відбиття цементиту призведе до завищення значень концентрації вуглецю. В найближчому аналогу контроль таких хибних вимірів в принципі неможливий, що не дозволяє переконатися в правильності аналізу при вимірі невідомого зразка сталі. Як видно з таблиці 1, для виміру відбиттів цементиту, що не накладалися на сильні відбиття фази  $\alpha$ -Fe і дифракційні "хвости" цих відбиттів, можна виділити три діапазони міжплощинних відстаней.

10 Вимірювання в першому діапазоні  $d=0,2388\div 0,2031$  нм можуть бути реалізовані у випромінюванні Sc, Ca і K з налаштуванням по кутах  $\theta^\circ$ : 39,39 $\div$ 48,25; 44,69 $\div$ 55,77 і 51,58 $\div$ 67,08 відповідно. Вимірювання у другому діапазоні  $d=0,1977\div 0,1589$  нм можуть бути виконані у випромінюванні скандію. Вимірювання в третьому діапазоні  $d=0,1162\div 0,1010$  нм можуть бути виконані у випромінюванні міді (найближчий аналог).

20 Нижче наведені приклади, що ілюструють ефективність застосування запропонованого способу при визначенні вмісту вуглецю в сталевих зразках. Фіг. 1 показує фрагменти спектрів флуоресцентного рентгенівського випромінювання сталевих зразків ДСО, на фіг. 2 наведена залежність виміряних значень вмісту вуглецю від паспортних даних.

25 У першому прикладі результати вимірювань були отримані на стандартних зразках комплекту 127 вуглецевих сталей № 195-724209-72 за Державним реєстром. Вимірювання проводились за інтегральною інтенсивністю лінії Sc-K $\alpha$  (0,3031 нм) з використанням вторинної мішені зі скандію. Час накопичення спектра в одному вимірі становив 300 секунд.

30 На фіг. 1 показаний фрагмент спектра флуоресцентного рентгенівського випромінювання для трьох сталевих зразків ДСО з різним вмістом вуглецю: 127-14 (0,053 % мас), 127-7 (0,431 % мас.) і 127-13 (1,4 % мас.), записаний відповідно до пропонованого способу в координатах (інтенсивність сигналу) - (номер каналу). Спектр отриманий на енергодисперсійному спектрометрі "Спрут" (АТ "Укррентген"). Час накопичення спектра 120 секунд. Як видно з фіг. 1, представлений спектр дозволяє ідентифікувати наявність ряду хімічних елементів в зразках від Al до Cu по лініях їх флуоресценції. Лінія аргону в спектрі обумовлена проходженням пучка через повітряний зазор, а повітря містить  $\sim 1$  % аргону. Для вимірювання інтенсивності лінії скандію, відбитої від зразка, колімаційна система налаштовувалася на діапазон кутів  $\theta=53,5\div 65^\circ$  для пропускання відбиттів від кристалографічних площин з діапазону  $d=0,1672\div 0,1885$  нм, у якій висвітлюються відбиття цементиту з різними індексами Міллера і відсутні відбиття основної фази  $\alpha$ -Fe табл. 1. Висока пікова інтенсивність скандієвих ліній ( $> 400$  імп.) для різних зразків порівняно з інтенсивностями ліній флуоресценції хімічних елементів зразка (крім Fe і Ni), з одного боку, пов'язана з переважною часткою цього випромінювання в загальному потоці опромінення зразка вторинною мішенню скандію, а, з іншого боку, викликана дифракційним посиленням цієї лінії кристалічної фазою цементиту. Інтегральна інтенсивність сигналу для кожного хімічного елемента, що є підсумком по 12 $\div$ 14 каналам, повинна корелювати з вмістом цього елемента в зразку. На фіг. 1 видно, що інтенсивність скандієвих ліній тим вища, чим більше вміст вуглецю в зразку. Цим вимірюванням також можливо визначити концентрації домішок інших елементів в сталевому зразку за інтенсивністю їх ліній флуоресценції.

45 На фіг. 2 наведена залежність виміряних значень вмісту вуглецю від паспортних даних для 13 зразків серії комплекту 127. Побудовані точки добре лягають на апроксимуючу пряму з регуляризаційним рівнянням:  $Y=0,9961X + 0,0072$ . Дисперсія, D, склала 0,025 % мас. Цією точністю достатньо для проведення вимірювань вмісту вуглецю в більшості сталей згідно з вимогами ДСТУ.

55 У другому прикладі результати вимірювань були отримані на стандартних зразках ДСО сталей серії 138 за інтенсивностями відбиття цементиту зі скандієм як вторинної мішені з тими ж настройками колімаційних систем. Результати вимірювань вуглецю методом градуовальної функції в стандартних зразках серій 127 і 138 представлені в таблиці 2. Величина фону ( $I_\phi$ ), чутливість ( $dI/dC$ ) аналізу та дисперсія (D) вимірів визначені для кожної серії окремо, а межа виявлення розрахована за формулою  $C_{\min} = 3 \cdot \sqrt{I_\phi} / \left( \frac{dI}{dC} \right)$ . Як випливає з таблиці, дисперсія вимірювань і межі виявлення в пропонованому способі помітно менша, ніж у прототипу

(відповідно  $D = 0,035$  % мас. та  $C_{\min} = 0,047$  % мас. За 300 сек.) [2]. Таким чином, точність виміру вуглецю в порівнянні з найближчим аналогом зросла в 1,5÷2рази, а чутливість аналізу в 1,2 рази.

В третьому прикладі представлені результати вимірів ДСО 127 з використанням вторинної мішені з KCl, табл. 2. Налаштування колімаційної системи для відбитої зразком лінії K-K $\alpha$  виконана в діапазоні кутів  $\theta = 48 \div 58^\circ$ , що відповідає діапазону міжплощинних відстаней  $d = 0,2206 \div 0,2518$  нм. Таким чином, настройка виконана на частину діапазону 1, щоб не захопити дифракційні "хвости" сильного відбиття (110)  $\alpha$ -Fe з  $d = 0,201$  нм і відбиття (111)  $\gamma$ -Fe  $d = 0,207$  нм.

Можливість виміру відбиттів цементиту в різних діапазонах  $d$  є важливою перевагою запропонованого способу в порівнянні з найближчим аналогом оскільки дозволяє контролювати хибні виміри. Дійсно, вимірювання по відбиттям другого і третього діапазонів неприйнятні, якщо в поверхневому шарі зразка міститься залишкова  $\gamma$ -фаза, яка має сильні відбиття в другому і третьому діапазонах міжплощинних відстаней (табл. 1). При вимірах вуглецю по відбиттях цементиту отримуємо: у третьому діапазоні в випромінюванні міді (прототип) і в другому діапазоні скандію завищені значення концентрації вуглецю. Тільки контрольні вимірювання інтенсивності в першому діапазоні  $d$ , де відбиття  $\gamma$ -фази відсутні, дозволяють виключити хибні виміри.

У прикладі 4 проведено вимірювання ДСО 127-6 із вмістом вуглецю 0,348 % мас. по лінії K-K $\alpha$  (настройка на діапазон 1) і незалежно по лінії Sc-K $\alpha$  (настройка на діапазон 2) методом градувальної функції. Проведена неправильна підготовка поверхні зразка, яка забезпечила появу залишкової  $\gamma$ -фази в результаті "підгартування" поверхні. Вимірювання по лінії K-K $\alpha$  (діапазон 1) дали вміст вуглецю 0,37 %, що близько до паспортного значення, а по лінії Sc-K $\alpha$  (діапазон 2) дали хибне значення 0,65 % мас. через захоплення відбиття (200)  $\gamma$ -фази з  $d = 0,180$  нм. Наявність відбитті в  $\alpha$ -фазі згодом підтверджено фазовим аналізом на рентгенівському дифрактометрі. Очевидно, що такий же хибний вимір буде отримано і в діапазоні 3 для Cu-K $\alpha$ , оскільки в ньому знаходиться сильне відбиття (311)  $\gamma$ -фази з  $d = 0,182$  нм (табл. 1). Причому в способі-найближчому аналогу такий хибний вимір може бути виявлено тільки за допомогою незалежних експериментів, не передбачених зазначеним способом.

Таким чином, можливість настройки на вимір в декількох діапазонах міжплощинних відстаней істотно розширює галузь застосування запропонованого способу в порівнянні з найближчим аналогом. Тому дана корисна модель може знайти застосування при контролі кількості кристалічних оксидів, нітридів, карбідів, силіцидів і інших матеріалів, що містять легкі хімічні елементи, в багатофазних системах.

Джерела інформації:

1. Михайлов І.Ф., Батурін О.А., Бугаєв Н.А. Визначення вуглецю в сталях на портативній рентгеноспектральній апаратурі, Заводська лабораторія. Діагностика матеріалів, т. 73, № 10, с. 26-27 (2007).
2. Рентгеноспектральний спосіб визначення вмісту вуглецю в сталях і пристрій для визначення вмісту вуглецю в сталях, Б.Д. Калінін, О.В. Родінков А.В. Руднев. Патент Російської Федерації № 2427825, опубл. 27.08.2011 Бюл. № 24.
3. Калінін Б.Д., Руднев А.В. Ефекти дифракції в рентгенофлуоресцентному аналізі та використанні їх в аналітичних цілях, Аналітика і контроль, т. 15, № 3, с. 332-338 (2011).
4. ГОСТ 22536.1-88 Сталь вуглецева і чавун нелегований. Методи визначення загального вуглецю і графіту.
5. ICDD Power Diffraction File # 350772, version 1.20 (1996).

Таблиця 1

Матеріал вторинної мішені, M, міжплощинні відстані, d, для площин (hkl) цементиту (Fe<sub>3</sub>C), фериту (α-Fe) і аустеніту (γ-Fe) з найбільшими інтенсивностями відбиттів, I (>10 %) [5]

M	Fe <sub>3</sub> C			α-Fe			γ-Fe		
	(hkl)	d, нм	I, %	(hkl)	d, нм	I, %	(hkl)	d, нм	I, %
K	(121)	0,2388	43						
K	(210)	0,2381	41						
K	(002)	0,2263	22						
K	(201)	0,2218	22						
	(211)	0,2107	57						
	(102)	0,2067	67				(111)	0,2070	100
	(220)	0,2031	56						
	(031)	0,2013	100	(110)	0,2010	100			
Sc	(112)	0,1977	53						
Sc	(131)	0,1872	32						
Sc	(221)	0,1853	43						
Sc	(122)	0,1763	19				(200)	0,1800	50
Sc	(230)	0,1685	15						
Sc	(301)	0,1589	19						
	(123)	0,1329	17	(200)	0,1428	15			
	(401)	0,1225	14				(220)	0,1260	32
	(133)	0,1216	16						
	(250)	0,1191	11						
Cu	(332)	0,1162	20	(211)	0,1166	38			
Cu	(251)	0,1152	15						
Cu	(004)	0,1131	6						
Cu	(152)	0,1129	12						
Cu	(303)	0,1127	12						
Cu	(430)	0,1107	11				(311)	0,1082	32
				(220)	0,1010	10			

Таблиця 2

Фон (I<sub>φ</sub>), чутливість (dI/dC) аналізу, дисперсія (D) вимірювань і межі виявлення (C<sub>min</sub>) вуглецю для часу накопичення 300 с.

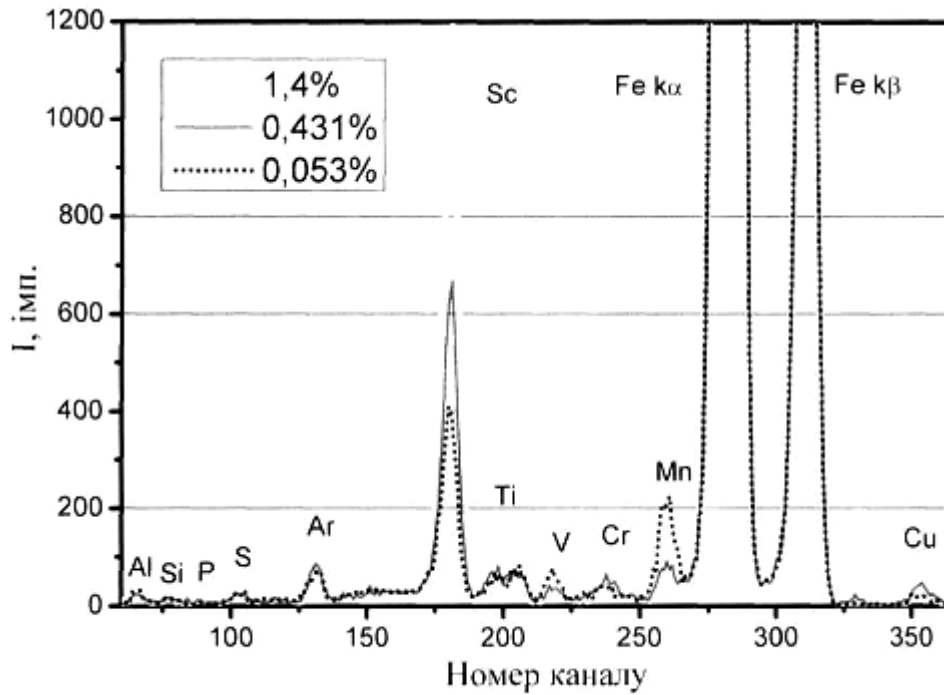
Випромінювач	Серія ДСО	I <sub>φ</sub> , імп.	dI/dC, імп./%мас.	D, % мас.	C <sub>min</sub> , % мас.
Sc	127	9200	7851	0,025	0,036
Sc	138	8951	7631	0,014	0,037
K	127	5820	5624	0,031	0,041

5

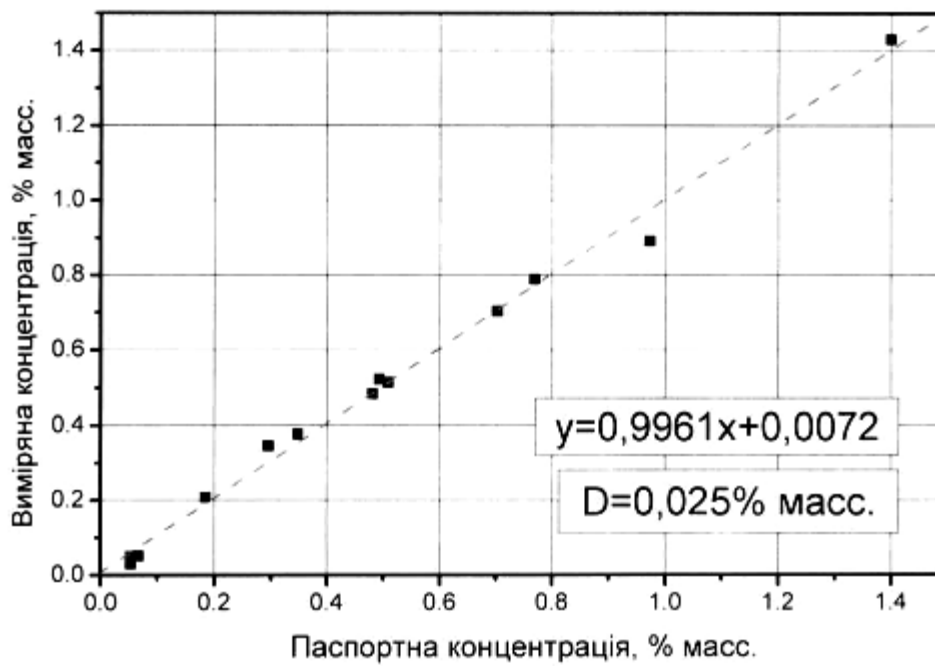
ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб визначення вмісту вуглецю в сталі, що включає в себе опромінення зразка потоком монохроматизованого рентгенівського випромінювання через колімаційну систему і реєстрацію структурних відбиттів цементиту, за інтенсивністю яких визначають вміст вуглецю, який **відрізняється** тим, що потік монохроматизованого рентгенівського випромінювання отримують за допомогою вторинної мішені, матеріал якої вибирають так, щоб його лінії флуоресценції знаходилися в діапазоні довжин хвиль, де відсутні лінії флуоресценції зразка, наприклад в діапазоні довжин хвиль 0,30-0,48 нм, а колімаційну систему налаштовують на пропускання структурних відбиттів тільки цементитної фази.

10



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601