

EDX法分析钼铁中 Mo 等成分的研究

李 岩¹, 董秀文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 近期铁合金市场上出现了一些 Mo 含量很低的高杂质钼铁, 采用常规化学法分析, 由于杂质元素的共沉淀, Mo 的分析结果与冶炼所得钢材的 Mo 含量相差很大, 说明经典的化学法并不适用于高杂质钼铁的分析。文章用能量色散 X 射线荧光法 (EDX) 分析了钼铁中的 Mo 等主要成分, 研究了制样方法对分析结果的影响, 将扫描电镜用于分析样品的表面形貌观察。试验结果表明, EDX 可以用于钼铁中 Mo 和 Si 的分析, 而 P, S 和 Cu 未能检出。样品表面形貌对分析结果有一定的影响, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察发现, 将研磨后的钼铁粉末用较大的载荷压成片状样品, 变成平坦、光滑的分析表面, 可进一步提高 Mo 的检测精度。

关键词 EDX; 钼铁; SEM; 压片样品

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2007)07-1444-04

引 言

采用经典的钼酸铅重量法对一批钼铁进行分析, 测得 Mo 含量为 41.0%, 但用于冶炼钢材, 钢的 Mo 含量却远低于该钼铁应该达到的水平, 给生产厂带来较大的经济损失。用 X 射线能谱法 (EDX) 对该批钼铁进行了分析, 结果发现, Mo 含量仅为 7.34%, 与按此含量计算所得钢材的 Mo 含量基本相同。从 X 射线谱上发现有大量的 P, S, V 和 Ni 等杂质元素存在, 这些杂质元素所产生的共沉淀, 致使钼酸铅重量法的分析结果出现假象, Mo 的分析值远高于实际值。

EDX 是用电子束轰击待测样品使其产生 X 射线, X 射线能谱仪将电子束作用下产生的待测元素的标识 X 射线按能量展谱。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 (SEM) 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分布。EDX 具有操作简便、实验结果的解释简洁清楚以及分析过程不损坏样品等特点, 应用领域十分广泛^[1-5]。应用波长色散 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 分析钼铁中主要成分已有介绍^[6], 应用 EDX 分析地质样品多种元素以及玄武岩中的铁含量等也有介绍^[7-19], 但用 EDX 分析钼铁并将 SEM 用于样品的制备未见报道。

本文用 EDX 分析了标准钼铁样品中的 Mo 等主要成分。结果表明, EDX 分析 Mo 和 Si 的精度令人满意, 而低含量的 P, S 和 C 则未能检出或者偏差较大。SEM 观察发现, 样品表面形貌对 EDX 的分析结果有一定的影响, 将钼铁样品粉末用较大的力压成片状样品, 使得粉末颗粒转动或碎化, 变成具有平坦、光滑的分析表面, 可提高 Mo 等主要成分的检测精度。EDX 为发现钼铁中引起共沉淀的杂质元素提供了帮助, 也为避免化学法因杂质元素共沉淀所导致的错误分析结果提供了新方法。

1 实验方法

1.1 主要仪器

荷兰 Philips 公司制造的 XL-30 型扫描电子显微镜, 美国 EDAX 公司制造的超薄窗 X 射线能谱仪。

1.2 仪器工作条件

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。

1.3 样品处理

实验使用已知成分的粒度为 120 目的钼铁标样 (见表 1)。分析样品按下述方式制备: (1) 松散的标样粉末直接用能谱仪分析; (2) 将标样粉末倒入预先加工好的直径为 15 mm, 深度为 3.5 mm 的软铝模具内, 在万能材料试验机上用

收稿日期: 2006-05-28, 修订日期: 2006-08-18

基金项目: 辽宁出入境检验检疫局项目资助

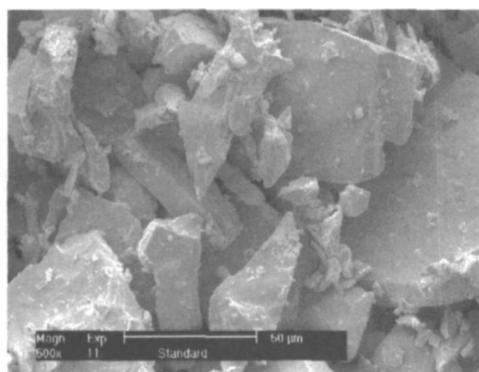
作者简介: 李 岩, 女, 1964 年生, 辽宁出入境检验检疫局研究员

*通讯联系人 e-mail: lndldl_cn@sina.com

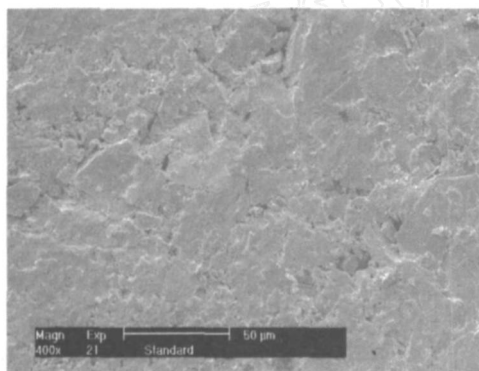
750 kN 的力压成薄片；(3)将标样粉末用玛瑙研磨机研磨 90 min，再倒入软铝材料制成的模具内，用 750 kN 的力压成薄片。

Table 1 Chemical composition of ferromolybdenum alloy reference materials(wt %)

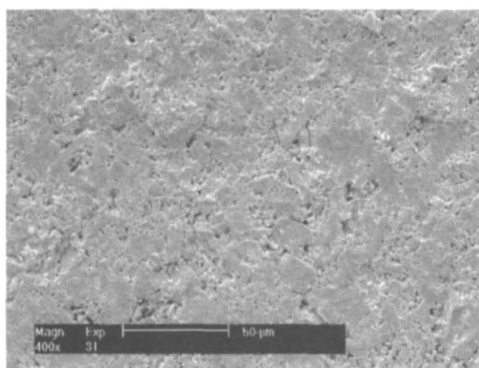
标样编号	Mo	Si	P	C	S	Cu
1 #	60.08	0.45	0.023	0.049	0.065	0.191
2 #	62.76	0.23	0.025	0.066	0.080	0.177



(a)



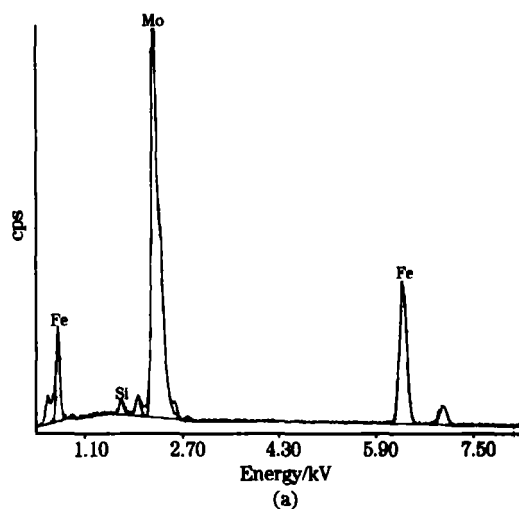
(b)



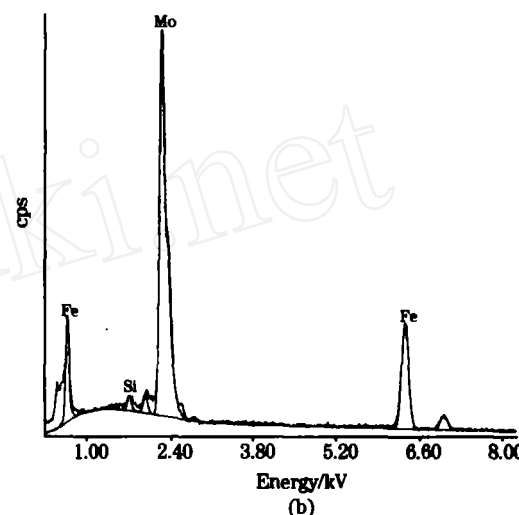
(c)

Fig 1 SEM morphology of samples

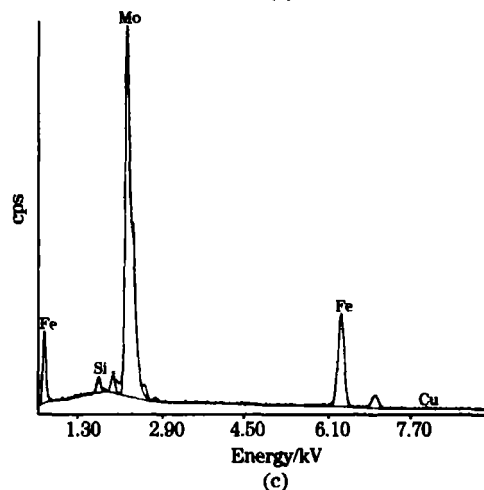
- (a) : 1 # sample without being pulverized and pressed (500 ×) ;
 (b) : 1 # sample without being pulverized but pressed (400 ×) ;
 (c) : 2 # sample pulverized and pressed (400 ×)



(a)



(b)



(c)

Fig 2 Spectra of samples

- (a) : 1 # sample without being pulverized and pressed ;
 (b) : 1 # sample without being pulverized but pressed ;
 (c) : 2 # sample pulverized and pressed

2 实验结果

图 1(a) 是 1# 钼铁标准粉末样品的 SEM 照片, 图 1(b) 是将该样品用 750 kN 的力压成薄片后的 SEM 照片, 图 1(c) 是将 2# 粉末样品用玛瑙研磨机研磨 90 min 后, 再倒入铝制模具内, 用 750 kN 力压成薄片后的 SEM 照片, 对应的 X 射线谱分别见图 2(a), 图 2(b) 和图 2(c), 成分分析结果见表 2。

由图 1(a) 可以看到, 1# 原始粉末样品呈大小不等的颗粒状, X 射线谱线[图 2(a)]上, Fe, Si 和 Mo 的特征峰明显, 仪器未用标准样品校准前, Mo 的测量结果为 56.2%, Si 为 0.50%; P, C 和 S 未能检出。图 1(b) 是 1# 粉末样品压片后

的形貌。经 750 kN 的压力后, 已经看不到粉末颗粒和显著的凹凸, 表面变得光滑、平坦, X 射线谱线[图 2(b)]与图 2(a) 基本相同, 特征峰的强度变化也不明显, 仪器校准前, Mo 的测量结果为 59.91%, Si 为 0.47%, 校准后, 为 60.01%, 0.45%, 与标准值近乎相同。图 1(c) 是 2# 粉末样品经研磨和压片后的表面形貌。从照片可以看到, 样品粉末颗粒进一步细化, 表面更加平坦、光滑, 在 X 射线谱线[图 2(c)]上出现 Cu 的谱线, Mo 的质量分数从 60.05%, 61.45% 变为 62.73%, 已经非常接近标准值。与此同时, Si 的质量分数从 0.46%, 0.86% 变为 0.22%, 仪器校准后, Cu 的测试值与标样值接近。

Table 2 Analysis results of ferromolybdenum alloy reference materials by EDX(wt %)

元素	Mo	Si	P	C	S	Cu	Fe
1# 粉末标样	校准前	56.2	0.50	未检出	未检出	未检出	43.3
1# 压片标样	校准前	59.91	0.47	未检出	未检出	未检出	39.62
	校准后	60.01	0.45	未检出	未检出	未检出	39.54
2# 压片标样	未研磨校准前	60.05	0.46	未检出	未检出	未检出	39.50
	研磨校准前	61.45	0.86	未检出	未检出	0.62	37.08
	研磨校准后	62.73	0.22	未检出	未检出	0.18	36.87

3 讨论

上述实验表明, EDX 可以用于钼铁的成分分析, 其中以 Mo 和 Si 的分析精度令人满意, 而 P, S 和 Cu 则未能检出或者结果偏离较大, 出现这种情况可能与 P, S 和 Cu 的含量较低有关。实验发现, 样品表面形貌对 EDX 的分析结果有一定的影响, 通过 SEM 看到, 将 120 目钼铁样品粉末研磨 90 min, 再用 750 kN 的力压成薄片状样品, 使得粉末颗粒转动、碎化, 使其具有平坦、光滑的表面, 可以提高分析结果的准确性。

可以从以下方面分析样品表面形貌对 EDX 分析结果的影响。特征 X 射线光子的相对穿透深度很浅, 只有 1~50 μm , 要获得均匀的分析结果, 应该考虑分析表面的灵敏度的均匀性, 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。表面的台阶也会改变 X 射线在样品中的穿行距离, 因而改变吸收引起的衰减。另外, 表面倾斜也会明显改变吸收校正, 影响背散射^[20,21]。与粉末样

品相比, 钼铁压片样品改善了分析表面的灵敏度的均匀性, 减少了对基质校正的影响, 降低了对 X 射线穿行距离的影响, 从而提高了分析结果的准确性。因此, 合适的制样方法是将钼铁样品研细, 再用较大的力将其压实, 使其具有平坦、光滑的分析表面。

4 结论

(1) EDX 可作为分析钼铁的方法使用, 其多元素扫描功能为检出共存杂质元素、避免化学法因杂质元素共沉淀所导致的错误分析结果提供帮助。

(2) EDX 分析钼铁, 以 Mo 和 Si 的检测精度令人满意, P, S 和 Cu 较差。

(3) SEM 可以用来观察钼铁分析样品的表面形貌, 控制样品制备质量。

(4) 适宜的制样方法是, 将 120 目粉末样品用玛瑙研磨机研磨 90 min 后, 倒入软铝材料制成的模具内, 用 750 kN 力压片, 以获得平坦、光滑的分析表面。

参 考 文 献

- [1] ZHOU Shang-jun, JI Ang, TAO Guang-yi(卓尚军, 吉 昂, 陶光仪). Iron and Steel(钢铁), 2001, 36(10): 64.
- [2] ZHOU Shang-jun, JI Ang(卓尚军, 吉 昂). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2006, 25(5): 113.
- [3] YANG Ming-tai(杨明太). Nuclear Electronics & Detection Technology(核电子学与探测技术), 2006, 26(6): 1025.
- [4] YANG Ming-tai, GAO Ge, CHEN Jin-hua, et al(杨明太, 高 戈, 陈锦华, 等). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 2003, 32(4): 317.
- [5] HE Wen-quan, YE Bo-ming(何文权, 叶伯明). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2002, 21(4): 301.
- [6] TIE Sheng-nian, MIAO Rui-xue(铁生年, 苗瑞雪). Metallurgical Analysis(冶金分析), 1999, 19(5): 53.

- [7] ZHAN Xiur-chun, LUO Li-qiang(詹秀春, 罗立强). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 804.
- [8] WANG Guang-jian, SHANG De-ku, HU Lin-na, et al(王广健, 尚德库, 胡琳娜, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 1008.
- [9] TUO Xian-guo, CHENG Bo, WANG Ying, et al(庾先国, 程 渤, 王 颖, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2002, 21(3): 40.
- [10] WANG Chao-dou, GUO Fu-lin(王朝斗, 郭福林). Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis)(理化检验-化学分册), 2002, 38(1): 27.
- [11] ZHU Ming-liang, JIN Xu-he(朱明亮, 金旭荷). Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis)(理化检验-化学分册), 2003, 39(4): 241.
- [12] YANG Lin, YIN Sen(杨 林, 尹 森). Metallurgical Standardization & Quality(冶金标准化与质量), 2004, 42(4): 27.
- [13] WANG Chao-dou, ZHANG Zuo-zheng, WAN Ai-fu, et al(王朝斗, 张作政, 万爱伏, 等). Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis)(理化检验-化学分册), 2004, 40(12): 729.
- [14] ZHEN Hong-xiang, XU Zeng-qin, GE Lan(甄洪香, 徐赠芹, 葛 镛). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2005, 25(4): 41.
- [15] WANG Chao-dou, WEI Xiao-qing, WANG Wei-qiang(王朝斗, 魏晓卿, 王卫强). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2006, 23(1): 69.
- [16] YANG Deng-feng, ZHANG Xiao-pu, TIAN Wen-hui(杨登峰, 张晓蒲, 田文辉). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2006, 26(6): 48.
- [17] WANG Chao-dou, WAN Ai-fu, WANG Wei-qiang(王朝斗, 万爱福, 王卫强). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2006, 23(4): 866.
- [18] GUO Qing-bin(郭庆斌). Hunan Metallurgy(湖南冶金), 2006, 34(1): 39.
- [19] TUO Xian-guo, CHENG Yi, MU Ke-liang, et al(庾先国, 成 毅, 穆克亮, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2006, 25(3): 12.
- [20] 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). Beijing: Popular Science Press(北京: 科学普及出版社), 1984.
- [21] Reed S J B, 著. Translated by LIN Tian-hui, ZHANG Jing-guo(林天辉, 章靖国, 译). Electron Microprobe Analysis(电子探针显微分析). Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers(上海: 上海科学技术出版社), 1980.

Study on the Determination of Molybdenum and Other Elements in Ferromolybdenum Alloy by EDX

LI Yan¹, DONG Xiur-wen¹, YU Zhi-wei²

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

2. Dalian Maritime University, Dalian 116026, China

Abstract Some kinds of the high impurity ferromolybdenum alloy occurred in the ferroalloy market recently. The analysis result of the element Mo in high impurity ferromolybdenum alloy is not accurate using the routine chemical method, because of the co-precipitation of the impurity elements, compared with the final Mo content of poured steel ingots. The energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was applied to the analysis of ferromolybdenum alloy. The results show that EDX is an appropriate way to the determination of element Mo and Si in ferromolybdenum alloy, but can not be used to analyze element P, S and Cu. As the morphology of the sample has a strong influence on the analysis results, scanning electron microscope (SEM) was used to observe the morphology of the sample. The detection precision of the element shall be raised, when the powder sample of the ferromolybdenum alloy are pressed into thinner disc sample using hydraulic universal testing machine.

Keywords EDX; Molybdenum alloy; SEM; Pressed powder sample

(Received May 28, 2006; accepted Aug. 18, 2006)