



## Analiza porównawcza składu chemicznego stali St44-2 z wykorzystaniem spektrometru XRF oraz spektrometru GDOES

I. Medoń<sup>a</sup>, T. Tański<sup>b</sup>, M. Król<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny  
email: iwona.medon@gmail.com

<sup>b</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie  
email: tomasz.tanski@polsl.pl, email: mariusz.krol@polsl.pl

**Streszczenie:** Celem pracy było porównanie wyników badania składu chemicznego trzech różnych próbek ze stali St44-2 ze składem chemicznym tych stali, określonym w certyfikatach materiałowych. Skład chemiczny badanych próbek stali wyznaczono z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej (XRF) oraz optycznej spektroskopii emisyjnej wyładowania jarzeniowego (GDOES).

**Abstract:** The aim of the study was performed to compare the chemical composition of three different samples of steel St44-2 with material certificates. The chemical composition of steel samples tested were determined using X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and optical emission spectroscopy of glow discharge (GDOES).

**Słowa kluczowe:** skład chemiczny, spektroskopia, XRF, GDOES

### 1. WSTĘP

Spektroskopia jest dziedziną, która łączy w sobie elementy zarówno fizyki jak i chemii. Bazuje na zjawisku absorpcji, emisji, rozpraszania i odbicia promieniowania elektromagnetycznego i korpuskularnego, dzięki czemu istnieje możliwość zbadania budowy i własności atomów cząsteczek i jąder atomowych. Odpowiednia interpretacja wyników tych zjawisk, umożliwia między innymi określenie składu chemicznego badanej próbki. Spośród wszelkich metod instrumentalnych stosowanych do analizy składu chemicznego, spektroskopię stosuje się najczęściej. Istnieją rozmaite podziały metod spektroskopowych a ich jednoznaczne przyporządkowanie jest trudnym zadaniem [1,3].

Jedną z wykorzystywanych technik jest fluorescencja rentgenowska, opierająca się na analizie promieniowania rentgenowskiego. Spośród grupy metod rentgenowskich posiada największe znaczenie w analizie chemicznej. Sposób działania polega na wykorzystaniu promieniowania wtórnego. Wywołane jest ono uprzednim napromienianiem promieniami

X lub promieniami  $\gamma$  (gamma) materiału badanego, których długość fali jest mniejsza niż długość fali charakterystycznego promieniowania X oznaczanego pierwiastka. Napromienianie próbki powoduje fluorescencję rentgenowską, nazywaną również wtórną emisją promieni rentgenowskich. Badany materiał i pierwiastki w nim zawarte przyczyniają się do emisji charakterystycznego dla siebie widma rentgenowskiego. Widmo to po rozszczepieniu umożliwia dokonanie analizy jakościowej i ilościowej próbki [1].

Fluorescencja rentgenowska charakteryzuje się dużą precyzją w oznaczaniu głównego składu próbek (0,1% to względny margines błędu). Bardzo dobrze sprawdza się w przypadku oznaczania zawartości substancji złożonych, takich jak stopy czy rudy metali [1,3].

Inną techniką spektroskopii, połączoną z techniką rozpylania jonowego jest optyczna spektrometria emisyjna z wyładowaniem jarzeniowym GDOES (ang. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*). Sposób działania, polega na wzbudzeniu wyładowania jarzeniowego między badanym materiałem będącym katodą a miedzianą rurką, będącą anodą. Wzbudzenie to powoduje iż kolejne warstwy materiału poddane są rozpylaniu diodowemu. Następnie we wnętrzu anody osadzają się produkty rozpylania, dzięki czemu poddaje się je spektralnej analizie optycznej. W trakcie rozpylania atomy i jony wybijane są z podłoża, a uzyskane w ten sposób promieniowanie elektromagnetyczne dostarcza oczekiwanych informacji o składzie chemicznym [1-5].

Bez wątpienia zaletami metody GDOES jest krótki czas analizy oraz sposobność do jednoczesnego analizowania wszystkich pierwiastków, które zawarte są w badanej próbce. Ponadto, technika ta charakteryzuje się dużą czułością (5÷10 ppm) i rozdzielczością (10 nm). Wadą badań spektroskopowych z wykorzystaniem wyładowania jarzeniowego jest fakt, iż część próbki poddana badaniu jest niszczone i nie nadaje się do dalszego użycia [1-5].

## 2. MATERIAŁ BADAWCZY ORAZ PRZEBIEG BADAŃ

Badania składu chemicznego wykonano na stali St44-2 według normy DIN 2393. Skład chemiczny stali St44-2 według normy przedstawiono w tablicy 1. Trzy próbki do każdego z badań przygotowano, wycinając uprzednio ze stalowych rur wąskie pierścienie, a następnie prostokątne próbki o wymiarze 10 mm x15 mm, każda próbka pochodziła od innego dostawcy. Poszczególne próbki i ich dokładny skład chemiczny, zgodnie ze specyfikacją dostawców, przedstawiono w tablicy 2.

Materiał badawczy poddano badaniom fluorescencji rentgenowskiej na analizatorze XRF Olympus Delta Premium. Badanie przeprowadzono w pomieszczeniu o temperaturze pokojowej. Pomiar każdej próbki wykonano jeden raz, zbliżając urządzenie do powierzchni próbki. Pomiar odbył się dwuetapowo. Najpierw zastosowano napięcie równe 40 kV w celu zidentyfikowania pierwiastków ciężkich a następnie zniżono wartość napięcia do 8÷13 kV by zidentyfikować pierwiastki lekkie. Na rysunku 1. został przedstawiony wykorzystany w badaniu analizator XRF Olympus Delta Premium.

Tablica 1. Skład chemiczny badanej stali St44-2 wg DIN 2393

Table 1. Chemical composition of the tested steel St44-2 according to DIN 2393

Stal St44-2					
Pierwiastek	C max	Si max	Mn max	P max	S max
Zawartość	0,21	0,3	1,1	0,025	0,025

Tablica 2. Skład chemiczny badanych próbek K, W i Z według certyfikatów materiałowych  
 Table 2. The chemical compositions of the samples K, W and Z according to the certificates of materials

Pierwiastek	Próbka K	Próbka W	Próbka Z
węgiel (C)	0,15	0,10	0,06
fosfor (P)	0,017	0,01	0,01
mangan (Mn)	0,90	0,91	1,20
krzem (Si)	0,21	0,174	0,213
chrom (Cr)	-	0,13	-
nikiel (Ni)	-	0,107	-
miedź (Cu)	-	0,032	-
molibden (Mo)	-	0,03	-
azot (N)	-	0,005	-
aluminium (Al)	0,046	0,04	0,027
niob (Nb)	-	0,001	-
tytan (Ti)	-	0,004	-
siarka (S)	0,00	0,002	0,006
wanad (V)	-	0,001	-



Rysunek 1. Schemat analizatora XRF Olympus Delta Premium: 1 – wyświetlacz, 2 – procesor, 3 – detektor, 4 – lampa rentgenowska, 5 – lampa, 6 – detektor [6]

Figure 1. Schema of XRF analyzer Olympus Delta Premium: 1 – viewing screen, 2 – processor, 3 – detector, 4 – X-ray Tube, 5 – tube, 6 – detector [6]

Drugim przeprowadzonym badaniem była analiza składu chemicznego na optycznym spektrometrze emisyjnym z wyładowaniem jarzeniowym GDS850A. Tak jak w przypadku badania na analizatorze XRF wycięto 3 próbki, każda z tej samej stali St44-2, lecz dostarczona przez innego dostawcę. Próbki o wymiarach ok. 10 mm x 15 mm, wycięte z rury, miały lekko zaokrąglony kształt. Na potrzeby badania GDOES wyprostowano je tak, by uzyskać całkowicie płaski kształt a następnie przeszlifowano. Pomiar wykonano 5-krotnie, po czym obliczono średnią arytmetyczną. Badania dokonano przy napięciu równym 1001 V i natężeniu prądu równym 29,8 A. Rysunek 2. przedstawia optyczny spektrometr emisyjny z wyładowaniem jarzeniowym GDS850A.



Rysunek 2. Optyczny spektrometr emisyjny z wyładowaniem jarzeniowym GDS850A [7]  
*Figure 2. Glow Discharge Atomic Emission Spectrometer GDS850 [7]*

### 3. WYNIKI BADAŃ

Na podstawie badania XRF z użyciem analizatora Olympus Delta Premium wyznaczono skład chemiczny próbki K, próbki W oraz próbki Z. Urządzenie to nie określa zawartości węgla, dlatego też węgiel nie znalazł się w tablicy z wynikami.

Skład chemiczny omawianej stali zbadano także z wykorzystaniem optycznego spektrometru emisyjnego z wyładowaniem jarzeniowym GDS850A. To urządzenie w swoich pomiarach również nie uwzględnia węgla, niemożliwe więc było zbadanie zawartości w sali tego pierwiastka. Spośród wszystkich badanych stali (K, W, Z), z wykorzystaniem dwóch technik badawczych, jakościowy i ilościowy skład chemiczny próbki oznaczonej symbolem W jest najbardziej zbliżony do składu chemicznego podanego przez producenta stali. Tablica 3 przedstawia uzyskane wyniki trzech próbek ze stali St44-2.

Istnieją znaczące różnice pomiędzy składem chemicznym próbek zbadanych rentgenowską spektroskopią fluorescencyjną (XRF) oraz optyczną spektroskopią emisyjną wyładowania jarzeniowego (GDOES), wynikające z faktu, że próbki przeznaczone do analizy z wykorzystaniem spektroskopii XRF, przygotowując do badania, nie poddano wstępnemu szlifowaniu (w przeciwieństwie do próbek przygotowywanych do badań GDEOS), w związku z powyższym skład chemiczny próbek zawiera w swoim składzie również substancje zabezpieczające przed korozją, w tym fosfor.

Materiał w postaci próbki wykorzystany do badania spektrometrią GDOES odpowiednio ukształtowano oraz zeszlifowano jego warstwę wierzchnią. Analizę składu chemicznego urządzeniem GDS850A można uznać, zatem za bardziej wiarygodną w odniesieniu do wykonanych badań techniką XRF.

Porównanie informacji zawartych w certyfikatach materiałowych oraz wyników badań z wykorzystaniem fluorescencji rentgenowskiej (XRF) i optycznej spektrometrii emisyjnej z wyładowaniem jarzeniowym (GDOES) obrazuje różnicę pomiędzy deklarowanym przez producentów i rzeczywistym składem chemicznym badanej stali St44-2 (tab. 3). Różnica ta może być spowodowana wykorzystaniem przez producentów innego urządzenia pomiarowego oraz jego czułości.

Tablica 3. Skład chemiczny podany przez dostawców stali, zbadany spektrometrem GDS850A oraz analizatorem XRF Olympus Delta Premium

Table 3. Chemical composition specified by the suppliers of steel, measured by GDS850A spectrometer and by XRF Olympus Delta Premium analyzer

Pierwiastek	Próbka K			Próbka W			Próbka Z		
	Skład stali	XRF	GDOES	Skład stali	XRF	GDOES	Skład stali	XRF	GDOES
Fe	-	97,42	98,34	-	97,18	98,14	-	96,8	97,9
P	0,017	1,02	0,0170	0,01	1,32	0,0158	0,01	1,47	0,0155
Mn	0,90	0,9	0,834	0,91	0,97	0,852	1,2	1,29	1,035
Si	0,21	0,46	0,289	0,174	0,23	0,249	0,213	0,24	0,350
Cr	-	0,044	0,087	0,13	0,13	0,203	-	0,039	0,141
Ni	-	0,07	0,032	0,107	0,11	0,091	-	0,07	0,056
Cu	-	0,088	-	0,032	0,039	-	-	0,085	-
Mo	-	-	0,0004	0,03	0,032	0,0264	-	0,008	0,0051
N	-	-	0,129	0,005	-	0,169	-	-	0,259
Al	0,046	-	0,082	0,04	-	0,072	0,027	-	0,061
Nb	-	-	0,0103	0,001	-	0,012	-	-	0,027
Ti	-	-	0,007	0,004	-	0,010	-	-	0,011
S	0,00	-	0,0019	0,002	-	0,004	0,006	-	0,008
V	-	-	0,0003	0,001	-	0,00002	-	-	0,0011
B	-	-	0,0008	-	-	0,0009	-	-	0,0015

Pod względem ilościowej zawartości pierwiastków, bardziej dokładne okazało się badanie z użyciem fluorescencji rentgenowskiej. Wyjątek stanowi jedynie fosfor, który najpewniej wchodzi w skład środków zabezpieczających stal przez korozję.

Po analizie jakościowej składu próbek K, W oraz Z stwierdzono, iż większą dokładnością cechuje się badanie z wykorzystaniem optycznej spektrometrii emisyjnej z wyładowaniem jarzeniowym. Jednak wyniki poszczególnych 5 pomiarów wskazują na to, iż próbki wykorzystane w badaniu mimo małego rozmiaru są niejednorodne w swoim składzie chemicznym. W zależności od badanych pierwiastków, różnice ich zawartości procentowej, w tej samej próbce sięgały od 0,01% nawet do 0,1%. Może to stanowić bezpośrednią przyczynę różnic pomiędzy wynikami badania GDOES i certyfikatami producentów.

#### 4. WNIOSKI

Zarówno w przypadku XRF jak i GDOES, wykorzystane metody badań prawidłowo określiły zawartość pierwiastków deklarowanych przez dostawców poszczególnych stali.

Badanie XRF pozwoliło na niemal dokładne określenie ilościowego składu analizowanych pierwiastków, w odniesieniu do ilościowego składu podawanego przez producentów stali w certyfikatach materiałowych. Fakt nie wykrycia części pierwiastków, może być spowodowany ich bardzo niską zawartością lub ograniczeniami sprzętowymi, przez co należy wnioskować, że metoda ta nadaje się najlepiej do detekcji pierwiastków ciężkich oraz tych o wyższej koncentracji w badanym materiale.

Pod kątem jakościowej analizy chemicznej badanych próbek, badanie GDOES okazało się być dużo bardziej dokładne w porównaniu do metody XRF. Badany materiał cechował się różnorodną zawartością pierwiastków chemicznych, w zależności od miejsca pomiaru, co w dużym stopniu wpłynęło na uzyskane wyniki. Potwierdza to wysoką czułość urządzenia GDS 850A, która z pewnością stanowi zaletę metody GDOES.

## LITERATURA

1. J. Jurczyk, M. Fabiś, K. Gralewska, Spektralna rentgenofluorescencyjna (XRF) analiza stali wolframowej oraz uwagi do stosowania kryterium Plescha, *Hutnik. Wiadomości hutnicze* 12 (1999) 564-572.
2. R. Michalczewski, E. Osuch-Słomka, W. Tuszyński, Charakterystyka i zastosowanie spektrometrii GDOES do analizy cienkich powłok przeciwzużyciowych, *Problemy Eksploatacji* 4 (2003) 193-203.
3. A. Cygański, *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, WNT, Warszawa, 2013.
4. strona internetowa: [www.zasoby.open.agh.edu.pl](http://www.zasoby.open.agh.edu.pl) – dostęp 17.05.2014
5. strona internetowa: [www.eksperci.polsl.pl](http://www.eksperci.polsl.pl) – dostęp 18.05.2014
6. strona internetowa: [www.olympus-ims.com](http://www.olympus-ims.com) – dostęp 18.05.2014
7. strona internetowa: [www.pl.leco-europe.com](http://www.pl.leco-europe.com) – dostęp 27.05.2014