

Quantitative Analysis of the Filler of Welding Powder Wire PP-AN-1 by X-Ray Fluorescence Method

V.V. Zagorodniy*

Institute of Geology, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 90 Vasylykivska St., Kyiv, Ukraine, 03022, *e-mail: zww@univ.kiev.ua

Received: May 31, 2017; Accepted: October 02, 2018

DOI: 10.17721/moca.2018.141-147

Accurate method to determine the composition of the multicomponent filler of the welding flux-cored wire PP-AN-1 by the X-ray fluorescent method (XRF) was described. Interelemental effects were estimated from weight portions of the components of the welding powder, and the predominance of absorption effects from matrix excitation influence was demonstrated. The proposed method is based on the regression analysis of the absorption parameters of test samples; it takes into account the variation of the effective wavelength of the primary radiation. Two methods of the weight portions of elements are described in the analysis of the welding powder wire, and errors in their calculation are estimated. The convergence of the iteration procedure was shown in the calculations of the weight portions of elements under real conditions. A methodology of sample preparation was proposed for analysis of flux-cored wire taking into account the peculiar features of the technological process. The results of X-ray fluorescence analysis of the various composition of flux-cored wire were used for the quality control of the produced wire PP-AN-1.

Keywords: X-ray fluorescent method (XRF), filler, flux-cored wire, weight portions of elements, interelement effects, composite

Количественный анализ наполнителя сварочной порошковой проволоки ПП-АН-1 рентгенофлуоресцентным методом

В.В. Загородний*

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, НИИ «Институт геологии», ул. Васильковская, 90, Киев, Украина, 03022, *e-mail: zww@univ.kiev.ua

Поступила: 31 мая 2017 г; Принята: 02 октября 2018 г

DOI: 10.17721/moca.2018.141-147

Описаны исследования для определения состава многокомпонентного наполнителя сварочной порошковой проволоки ПП-АН-1 рентгенофлуоресцентным методом (РФА). Межэлементное влияние компонентов наполнителя было оценено из массовых долей элементов сварочной проволоки и уставлено преобладание абсорбционных эффектов над эффектами подвозбуждения матрицы. Проведено сравнение двух способов расчёта массовых долей элементов наполнителя проволоки, оценены погрешности их расчёта. Определены критерии оценки результатов РФА. Предложен метод подготовки образцов проволоки к проведению РФА с учетом особенностей технологического процесса. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа были использованы для контроля качества выпускаемой порошковой проволоки ПП-АН-1.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, наполнитель, порошковая проволока, массовые доли элементов, межэлементные эффекты, композит

В производстве сварочных порошковых проволок (ПП) в качестве наполнителей металлических оболочек используют порошковые многокомпонентные смеси. Порошковая проволока ПП-АН1 предназначена для механизированной сварки конструкций из малоуглеродистых низколегированных сталей. Наличие в наполнителе ПП определённых компонентов отражает их роль в процессе сварки [1,2]. Согласно техническим условиям (ТУ), гранулометрический состав компонентов смесей может изменяться в пределах от 50 до 150-200 мкм. Процесс изготовления ПП

включает испытание её качества. При испытании из партии, изготовленной по условиям технического регламента, случайным образом выбирают экземпляр ПП. Этим экземпляром производят многослойную наплавку металла. Затем вырезают образцы специальной формы для определения механических свойств наплавки, проводят анализ химического состава полученного наплавленного металла [3,4]. Все показатели качества должны быть в пределах, регламентированных технической документацией. Испытание качества – трудоёмкий и дорогостоящий этап производства

ПП, а показатели качества готовой ПП зависят от состава наполнителя. Технологическая дозировочная аппаратура для взвешивания компонентов и приготовления наполнителя имеет ограниченную точность. Не может быть абсолютного совпадения полученной смеси и её рецептурного состава. Неконтролируемые сбои и погрешности работы дозировочных устройств могут отражаться на показателях качества. Необходим дополнительный независимый контроль химического состава изготовленных смесей. В условиях непрерывного производства метод контроля должен давать результат в течении ограниченного для принятия решения времени и не уступать по точности стандартным химическим методам анализа. Таким методом является РФА [5,6]. При наличии результатов достоверного анализа химического состава смеси по аналогии с [7] получают регрессионные соотношения, количественно связывающие состав наполнителя ПП с механическими характеристиками и химическим составом наплавленного металла. Наличие таких соотношений позволяет исключить этап определения механических характеристик, когда для каждого из четырёх видов механических испытаний готовится образец определённого размера и вида, а испытания длятся несколько часов.

Требования к точности результатов анализа рассматриваемых технологических композитов не регламентированы, и должны быть установлены в процессе разработки методики.

Точность результатов РФА зависит от степени учета величин межэлементных влияний. Величины межэлементных влияний оценивают расчётами по известным соотношениям [8,9] и программе [10] для экспериментально выбранных условий возбуждения флуоресценции и вида спектра рентгеновской трубки [11-13] для группы из 25-40 проб. С этой целью обычно рассчитывают следующие параметры: массовые коэффициенты поглощения (МКП) пробами первичного излучения рентгеновской трубки (μ_x , гр/см²) и флуоресцентного излучения (μ_i , гр/см²); поправки на поглощение (K_1) и дополнительное подвозбуждение (K_2). Для расчёта МКП пробами первичного излучения используют величины эффективных длин волн $\tilde{\lambda}$ [14-16] первичного возбуждающего флуоресценцию смешанного спектра рентгеновской трубки (в ангстремах, А°). Аналитическими считают K_a – линии определяемых элементов. Эффективные длины волн некоторых элементов могут быть многозначными и изменяться в нескольких интервалах. Нарушение однозначности эффективных длин волн первичного возбуждающего спектра $\tilde{\lambda}$ отмечено в работе [16] и ряде других работ [14,17]. Оно связано с наличием скачков поглощения $\Delta f(\lambda)$ функции

$f(\lambda)$ [14] поглощающих характеристик проб при анализе по К-спектрам, которую используют для расчёта эффективной длины волны первичного возбуждающего спектра рентгеновской трубки. Скачки функции $\Delta f^A(\lambda)$ определяемого элемента А обусловлены положением и величиной скачков поглощения «мешающих» элементов B_i , когда величины длин волн скачков этих элементов попадают в интервал $[\lambda_0, \lambda_K^A]$, а массовая доля «мешающего» элемента B_i определяет величину скачка. Здесь λ_0 – длина волны коротковолновой границы тормозного спектра, λ_K^A – длина волны К - края поглощения определяемого элемента А. Скачки функции $\Delta f^A(\lambda)$ рассчитывают как сумму разностей значений функций $f^A(\lambda)$ за К-краем поглощения «мешающих» элементов B_i , $f(\lambda_{K_i}^{B_i} + 0.001 A^0)$, и функции $f(\lambda_{K_i}^{B_i} - 0.001 A^0)$ перед его К-краем поглощения. Используют также отношение сумм величин соответственно $(\lambda_{K_i}^{B_i} + 0.001 A^0)$ и $(\lambda_{K_i}^{B_i} - 0.001 A^0)$ при наличии нескольких «мешающих» элементов. Для увеличения точности расчёта массовых долей определяемых элементов величины эффективных длин волн $\tilde{\lambda}_A$ первичного возбуждающего спектра рентгеновской трубки и скачки $\Delta f^A(\lambda)$ функции в каждом интервале связывают линейными регрессионными соотношениями вида [16]:

$$\tilde{\lambda}_A = a_{1A} + a_{2A} \cdot \Delta f^A(\lambda), \quad (1)$$

где a_{1A} , a_{2A} – коэффициенты регрессии.

В отсутствие стандартных образцов состава (СОС) для расчёта массовых долей используют соотношения способа фундаментальных параметров (СФП) [12-14,18]. При постоянстве условий возбуждения и регистрации интенсивностей флуоресцентных линий определяемых элементов, однотипности анализируемых материалов используют некоторые его упрощённые варианты. При этом принимают во внимание зависимость эффективных длин волн первичного возбуждающего спектра ряда элементов от химического состава, и, как правило, близость к единице поправок на дополнительное подвозбуждение. При расчёте массовых долей в СФП методом последовательных приближений на каждом шаге итерации для каждого определяемого элемента рассчитывают новое значение эффективной длины волны первичного возбуждающего спектра с учётом полученных величин массовых долей на предыдущем шаге [17].

В настоящей статье приведены результаты исследований, положенные в основу разработки методики РФА наполнителя сварочной порошковой проволоки марки ПП-АН1.

Методика исследований

Оценка межэлементных влияний

В состав шихты входят рутит, железный

порошок, полевой шпат, ферромарганец, растворимый кальцево-натровый силикат, кремнефтористый натрий. Для определяемых элементов Al, Si, K, Ti, Mn, Fe результаты расчёта величин межэлементных влияний для группы проб из тридцати вариаций состава приведены в табл. 1. В полихроматическом первичном спектре рентгеновской трубки с палладиевым анодом учитывали семь основных линий при напряжении 25 кВ и толщине бериллиевого окошка 250 мкм. Считали, что первичное излучение на пробы падает перпендикулярно, угол отбора флуоресцентного излучения составляет 30 градусов.

Преобладающим межэлементным эффектом в данной композиции элементов является абсорбционный, а интервалы изменения величин поправки K_2 на дополнительное подвозбуждение интенсивности аналитических линий определяемых элементов излучением матрицы малы. Так,

поправка K_2 , характеризующая подвозбуждение аналитических линий K, Ti и Mn изменяется в диапазоне не более $\pm 5\%$ отн. (0.965–1.027), а для остальных элементов она близка к единице. Поправка K_1 , характеризующая абсорбционные эффекты, варьируется в более широких пределах – $\pm 20\%$ отн. и выше (максимальный диапазон у Mn 0.918–1.175). Эффективные длины волн первичного возбуждающего спектра определяемых элементов зависят от химического состава. Для Al, Si и Fe их изменение не превышает 2-3% номинального значения. Эффективные длины волн Mn, Ti и K являются многозначными и изменяются в нескольких интервалах. В каждом из интервалов эти изменения могут составлять 10-15%. Многозначность $\tilde{\lambda}$ указанных элементов связана с наличием эффекта селективного поглощения первичного излучения элементами-соседями.

Таблица 1. Диапазон массовых долей (%) и параметры межэлементных влияний для наполнителя ПП-АН1.

Элемент	Диапазон*	μ_i	$\mu_{\tilde{\lambda}}$	$\tilde{\lambda}$	K_1	K_2
Al	0.68–1.76	2766–3280	432–516	4.107–4.130	0.932–1.100	1.000
Si	2.02–4.71	1836–2174	432–503	4.069–4.100	0.925–1.090	1.000
K	0.015–0.043	337–399	154–180	1.340–1.430; 2.220–2.490; 2.720–2.860	0.924–1.073	0.984–1.020
Ti	2.99–17.99	145–172	138–156	1.203–1.327; 1.792–1.856; 2.170–2.360	0.976–1.085	0.965–1.027
Mn	2.02–19.47	95–143	96–168	1.267–1.375; 1.755–1.870	0.918–1.175	0.983–1.019
Fe	35.38–74.15	76–115	92–168	1.320–1.346	0.944–1.143	1.000

Примечание. *Остальное – содержание Na, F и O в диапазонах 0.72–1.63, 1.21–3.03, 5.76–21.62 соответственно

Непостоянство эффективных длин волн

Флуоресцентное излучение Mn, Ti и K возбуждают тормозным излучением рентгеновской трубки. Для Mn «мешающим» элементом B , скачки поглощения которого попадают в интервал $[\lambda_0, \lambda_K^{Mn}]$, является Fe. Изменение массовой доли Fe в пробах приводит к перераспределению вкладов энергии участков первичного тормозного спектра, непосредственно прилегающих к K-краю поглощения Mn и участвующих в возбуждении его флуоресцентного излучения. Это и является причиной двузначности эффективных длин волн первичного возбуждающего спектра трубки для Mn (табл. 1).

Для Ti в интервал $[\lambda_0, \lambda_K^{Ti}]$ попадают скачки поглощения Fe и Mn, а наличие трех интервалов эффективных длин волн первичного возбуждающего спектра для титана $\tilde{\lambda}_{Ti}$ связано с

изменением в пробах массовых долей как Fe, так и Mn. Перераспределение вкладов энергии участков первичного тормозного спектра в возбуждение флуоресценции Ti в этом случае происходит таким образом, что значения $\tilde{\lambda}_{Ti}$ в интервале $[\lambda_0, \lambda_K^{Fe}]$ характерно для проб в основном с высоким суммарным содержанием Fe и Mn. Значения же $\tilde{\lambda}_{Ti}$ в интервале $[\lambda_K^{Fe}, \lambda_K^{Mn}]$ характерны для проб с высоким содержанием марганца и низким железом. Наиболее вероятные значения $\tilde{\lambda}_{Ti}$ содержатся в интервале $[\lambda_K^{Mn}, \lambda_K^{Ti}]$ перед K-краем поглощения Ti и присущи пробам, близким к рецептурному составу шихты

Для K в интервале $[\lambda_0, \lambda_K^K]$ присутствуют скачки поглощения Fe, Mn и Ti. Значения $\tilde{\lambda}_K$ в интервале $[\lambda_0, \lambda_K^{Fe}]$ характерны для проб с низкими массовыми долями Ti и Mn и высокими Fe, а вторую группу значений $\tilde{\lambda}_K$ определяет соотношение в пробах Mn

и Ti при относительном постоянстве содержания Fe. Эффективные длины волн первичного возбуждающего спектра для λ_K в интервале $[\lambda_K^T, \lambda_K^K]$ перед K-краем поглощения K характерны для проб, близких к рецептурному составу шихты.

Флуоресцентное излучение Al и Si возбуждают смешанным излучением. Эффективные длины волн первичного возбуждающего спектра этих элементов близки к средневзвешенной длине волны первичного тормозного и характеристического спектров трубки в этом интервале и изменяются в узких пределах. Их, как и энергию возбуждения, можно считать практически постоянными.

Поскольку в композите суммарное содержание Ti, Mn и Fe составляет свыше 70 % всего состава наполнителя ПП, это предопределяет особенности межэлементных влияний и выбор способа расчёта массовых долей. Основным межэлементным эффектом является, как следует из расчётов, абсорбционный, а эффекты подвозбуждения матрицей малы. Изменения массовых долей «мешающих» элементов, скачки поглощения которых попадают в интервал $[\lambda_0, \lambda_K^A]$ определяемого элемента A, приводят к эффектам селективного поглощения первичного излучения. Следствием этого является перераспределение энергии участков первичного спектра, непосредственно прилегающих к K-краю поглощения определяемого элемента A и возбуждающего его флуоресцентное излучение, непостоянство и многозначность эффективных длин волн первичного возбуждающего спектра этого элемента. Способы расчета массовых долей должны учитывать выявленные особенности межэлементных влияний.

Расчёт массовых долей

Для моделирования процесса сходимости итераций в СФП и одной из его модификаций –

способе α -коррекции [14], оценки погрешности расчётов массовых долей определяемых элементов и установления требований к точности РФА использовали полученные выше расчётные интенсивности определяемых элементов в выборке из 30 вариаций состава. Оценкой погрешностей расчёта служили их относительные величины:

$$\delta_A = \frac{C_A^{\text{calc.}} - C_A^{\text{real}}}{C_A^{\text{real}}}, \quad (2)$$

Здесь $C_A^{\text{calc.}}$ – массовая доля элемента A в пробе, вычисленная одним из исследуемых способов; C_A^{real} – действительная массовая доля элемента A.

Оценку относительного стандартного отклонения выполняли по соотношению:

$$S_{\delta} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{\delta}_A - \delta_{A,i})^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

где $\bar{\delta}_A$ – среднее значение относительной погрешности, оценённое по n пробам.

Итерационный цикл завершали при выполнении условия $|C_{A,n+1} - C_{A,n}| \leq \varepsilon_A$, где ε_A характеризовала суммарную величину погрешности определения элемента A. При величинах ε_A , не превышающих 0.01 % масс, установлена сходимость процесса за 4-5 шагов итераций во всём диапазоне изменения массовых долей определяемых элементов. Оценки по (2) и (3) погрешностей расчётов массовых долей определяемых элементов обоими способами приведены в таблице 2. Они не превышают 2-4 % отн. (в идеале эти величины стремятся к нулю).

Таблица 2. Оценка величин погрешностей расчёта массовых долей определяемых элементов исследуемыми способами с использованием теоретических интенсивностей.

Способ расчёта	Показат. точности	Si	Ti	Al	Fe	Mn	K
α -коррекция	$\bar{\delta}_A$	0.021	0.019	0.017	0.010	0.008	0.027
	S_{δ}	0.019	0.016	0.037	0.005	0.009	0.023
способ с $\ddot{\lambda}_A$	$\bar{\delta}_A$	0.015	0.015	0.008	0.012	0.013	0.023
	S_{δ}	0.038	0.016	0.052	0.016	0.016	0.035
α -коррекция*	$\bar{\delta}_A$	0.026	0.017	0.026	0.013	0.010	0.031
	S_{δ}	0.022	0.018	0.023	0.006	0.008	0.023
способ с $\ddot{\lambda}_A^*$	$\bar{\delta}_A$	0.018	0.012	0.016	0.009	0.011	0.024
	S_{δ}	0.036	0.007	0.038	0.007	0.007	0.030

*результаты, полученные для выборки из 9 градуировочных смесей.

Для выборки из 30 проб величины $\overline{\delta}_A$ обоих способов с достоверностью 95% совпадают. Сравнение выборочных дисперсий обоих способов расчёта по F-критерию Фишера показывает их статистическую неразличимость только для кремния и титана, что свидетельствует о том, что вычислительный алгоритм может вносить определённые искажения.

Таким образом, итерационные процессы сходятся, а погрешности расчётов не превышают 2-4% отн. Оба способа могут быть использованы при проведении РФА рассматриваемого композита.

Обсуждение результатов

Результаты оценки погрешностей РФА рассмотренными способами относятся к гомогенным или гомогенизированным пробам [8,15]. Для успешного применения СФП к сложному гетерогенному композиту наполнителя ПП-АН1 необходима либо гомогенизация проб, либо процедура согласования теоретических и

экспериментальных интенсивностей для всех определяемых элементов. Стандартные способы гомогенизации – измельчение либо плавление с флюсом при значительном разбавлении 1:10 и более – для композитов, содержащих в значительных количествах железный порошок и ферросплавы, не приемлемы. Это показано в работе [5] на примере композита наполнителя порошковой проволоки ПП-АН8, близкого по физическим свойствам и гранулометрическому составу к рассматриваемым смесям. Использовали согласование расчетных и экспериментальных интенсивностей для градуировочных смесей. Для этих целей выбраны девять смесей с наиболее широким диапазоном изменения компонентов из числа 30 модельных составов, т.к. их подготовка – достаточно кропотливая и трудоёмкая работа. Сужение выборки до 9 проб не значимо отразилось на величинах, характеризующих погрешности РФА, что показано в табл.2. Состав градуировочных смесей приведен в табл. 3.

Таблица 3. Элементный состав градуировочных смесей.

№ пробы	Si	Ti	Al	Fe _{sum}	Mn	Mg	K	O _{sum}	F
1	4.302	8.993	1.500	56.631	7.531	0.007	0.037	17.236	2.426
2	3.784	3.597	1.233	64.530	10.315	0.006	0.031	12.704	2.426
3	3.521	5.995	1.244	67.222	4.804	0.006	0.031	14.239	1.819
4	4.352	11.990	1.514	54.345	2.925	0.007	0.037	20.126	3.032
5	4.271	14.988	1.405	40.074	13.000	0.007	0.034	21.531	3.032
6	3.081	17.985	0.931	35.382	17.585	0.004	0.022	21.313	2.426
7	3.683	7.194	1.127	50.216	19.470	0.005	0.028	14.491	2.426
8	2.016	16.786	3.683	59.239	2.020	0.003	0.015	16.471	1.819
9	3.953	4.796	1.238	53.119	18.559	0.006	0.031	14.481	2.426

Для проведения измерений интенсивностей флуоресцентного излучения определяемых элементов смеси готовили из компонентов, которые используют в реальных производственных условиях при изготовлении наполнителя ПП-АН1. Гранулометрический состав компонентов изменялся в указанных выше пределах. Состав компонентов смесей определяли химическими методами. После взвешивания компонентов на аналитических весах второго класса точности смеси перемешивали в лабораторных смесителях не менее 15 минут. Дальнейшая подготовка к измерению сводилась к изготовлению из каждой смеси таблеток-излучателей флуоресцентного спектра. Для уменьшения погрешности неоднородности распределения компонентов из каждой смеси готовили по пять параллельных таблеток.

Измерения интенсивностей флуоресцентных K_α -линий определяемых элементов выполняли на рентгеновском одноканальном последовательном спектрометре PW-1400 фирмы «Philips».

Рентгеновская трубка работала в режиме 25 кВ, 50 мА. Полученные усреднённые по пяти излучателям экспериментальные относительные интенсивности определяемых элементов использовали для расчёта массовых долей рассматриваемыми способами. Коррекцию нулевых приближений вводили в виде полинома первой степени, связывающего расчётные и экспериментальные данные по выборке из 9 проб:

$$I_A^{\text{theor.}} = b_{0A} + b_{1A} \cdot I_A^{\text{exp.}}, \quad (4)$$

где $I_A^{\text{theor.}}$ – расчётная относительная интенсивность определяемого элемента А; $I_A^{\text{exp.}}$ – экспериментальная относительная (полученная на приборе) интенсивность того же элемента; b_{0A} , b_{1A} – коэффициенты регрессии.

Для коэффициентов R^2 , характеризующих точность аппроксимации (4), получены следующие величины: 0.669 для Al; 0.664 для Si; 0.840 для K; 0.955 для Ti; 0.981 для Mn; 0.948 для Fe. Низкое

значение коэффициента R^2 для Si и Al можно связать со значимой остаточной дисперсией смешивания нескольких компонентов, содержащих эти два элемента. Скорректированные согласно уравнению (4) интенсивности использовали для расчёта массовых долей только СФП с эффективной длиной волны первичного возбуждающего спектра рентгеновской трубки. Итерационные процессы при использовании экспериментальных данных прерывали после пятой итерации, а величины ε_A брали такими

же, как при моделировании процесса сходимости итераций с использованием расчётных данных. На каждом шаге итерации для каждого определяемого элемента рассчитывали новое значение эффективной длины волны первичного возбуждающего спектра.

Результаты оценки погрешностей по соотношениям (2) и (3) для экспериментальных данных предложенными способами расчёта приведены в таблице 4. Здесь же даны результаты, полученные при отсутствии коррекции (4).

Таблица 4. Оценка величин погрешностей расчёта массовых долей определяемых элементов исследуемыми способами с использованием экспериментальных данных.

Способы расчёта	Показатели точности	Si	Ti	Al	Fe	Mn	K
способ с $\ddot{\lambda}_A$	$\overline{\delta}_A$	0.030	0.061	-0.075	0.004	0.041	0.016
	$\overline{S}_{A\delta}$	0.089	0.088	0.266	0.012	0.069	0.063
способ с $\ddot{\lambda}_A^*$	$\overline{\delta}_A$	0.124	0.023	0.054	0.009	-0.028	0.028
	$\overline{S}_{A\delta}$	0.086	0.076	0.302	0.009	0.079	0.061
α -коррекция	$\overline{\delta}_A$	0.052	-0.020	-0.006	0.020	-0.037	0.066
	$\overline{S}_{A\delta}$	0.061	0.057	0.287	0.008	0.089	0.057

* результаты, полученные при коррекции интенсивностей по соотношению (4) по 9 градуировочным пробам.

Из таблицы следует, что различия дисперсий статистически незначимы для всех определяемых элементов при практически неизменных величинах $\overline{\delta}_A$. Величины $\overline{\delta}_A$, оцененные по экспериментальным данным, для каждого из определяемых элементов одного порядка с такими же величинами, рассчитанными по теоретическим интенсивностям, но не совпадают между собой (табл. 2). Из сравнения величин $\overline{S}_{A\delta}$ следует, что погрешности экспериментальных данных превосходят погрешности теоретических расчётов. Это можно связать с тем, что выборки ($\overline{S}_{A\delta}$) экспериментальных результатов содержит в себя остаточную дисперсию смешивания, которая отсутствует в расчётных результатах. Наибольшая величина остаточной дисперсии у Al, который входит в несколько компонент. Сопоставление по G-критерию Кохрена всех трёх дисперсий показало, что для всех определяемых элементов дисперсии расчётных и экспериментальных данных однородны и принадлежат одной генеральной совокупности. Процедура согласования (4) позволила уменьшить $\overline{\delta}_A$ для некоторых элементов.

Экспериментальные данные, таким образом, свидетельствуют, что оба предложенных способа расчёта массовых долей могут быть применены при проведении РФА гетерогенного композита наполнителя ПП-АН1. Погрешности определения

основных элементов не превышают 5-9% отн. Использование проанализированных смесей в дальнейших технологических операциях и достоверные заключения о возможности применения результатов РФА в управлении технологическим циклом подтверждали проведением анализа серии проб, отобранных непосредственно с линии изготовления ПП. Для проведения анализа пробы отбирали из смесителя пробоотборником погружением его на различную глубину после завершения операции смешивания компонентов. Отбор проводился не менее, чем в 10 точках смесителя (объём смесителя 1м³) с расстоянием между точками отбора не менее 20 см. Отобранные пробы домешивали не менее 15 мин. Из домешанной смеси изготавливали пять параллельных излучателей. Массовую долю определяемых элементов рассчитывали как общее среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений каждой из пяти параллельных таблеток, если расхождение относительного стандартного отклонения этих измерений не превысило 5-8% отн., указанных в табл. 4. При превышении этого показателя выполняли повторные измерения из трёх параллельных определений. Максимальное расхождение не должно превышать величин указанных в табл. 4 диапазонов. После определения их состава методом РФА рассчитывали показатели качества по ранее полученным

соотношениям и сопоставляли их с требованиями нормативной документации. Смесь признавалась годной для изготовления в дальнейшем из неё порошковой проволоки, если расчётные значения механических характеристик и химический состав наплавленного металла соответствовал установленным границам. Максимальное расхождение результатов РФА не превышало 10-15% отн. от её рецептурного состава

Выводы

Проведенные исследования позволили разработать методику выполнения измерений химического состава сложного полидисперсного технологического композита – наполнителя сварочной порошковой проволоки ПП-АН1 рентгенофлуоресцентным методом. Методика может быть применена при контроле качества дозирования компонентов смеси непосредственно в условиях производства и реализована на любом стационарном или переносном приборе, способном анализировать указанные элементы. На основе расчёта величин межэлементных эффектов обоснован выбор способа расчёта массовых долей определяемых элементов. Описана подготовка проб к проведению анализа. Установлены метрологические характеристики методики. Наличие прогнозных статистических моделей позволяет использовать результаты РФА для расчёта показателей механических свойств металла шва и его химического состава, избегая трудоёмкий и дорогостоящий этап испытания качества ПП. В случае достоверного обнаружения по результатам РФА несовпадения состава наполнителя с рецептурным кубель-смеситель возвращают на переработку.

Литература

1. Pokhodnya I.K., Shlepakov V.N., Maksimov S.Yu., Ryabtsev I.A. Of the Paton Electric Welding Institute in the field of electric arc welding and surfacing using flux-cored wire (Review). *The Paton Welding Journal*. 2010, (12), 26-33.
2. Golyakevich A.A., Orlov L.N., Upyr V.N. Production of flux-cored wires in «TM. Veltek» company. *The Paton Welding Journal*. 2017, (1), 68-70.
3. Thurston A. Recent advances in handheld X-ray fluorescence based alloy pmi/material testing. *19th World Conference on Non-Destructive Testing. Munich, Germany*, 2016, P. 1-8
4. Kisek M., Prauseis Zd. Elemental analysis of weld with an X-ray fluorescence analyser. *J. Energy Technology*, 2016, 9 (3), 61-77

5. Карманов В.И., Загородний В.В. Оперативный рентгеноспектральный контроль состава шихт сварочных материалов. *Завод. лабор.* 1989, 55 (6), 31-36.
6. Siewert T.A., Franke G.L. Analyses and characterization of commercial welding fluxes. *Welding Research. Supplement*, 1990, P. 247-s–255-s.
7. Сударев В.П., Демидович В.Н., Ковалёв П.И., Новицкий Л.И. Контроль качества металлопродукции по корреляционной связи между параметрами. *Завод. лабор.* 1988, 54 (1), 65-72.
8. Rousseau R.M. Corrections for matrix effect in x-ray fluorescence analysis. A tutorial. *Spectrochim. Acta, Part B*. 2006, 61(7), 759-777.
9. Riddle C., Smith T. The application of a curve-fitting computer-program to compensate for inter-element effects in x-ray fluorescence analysis of rock samples. The determination of vanadium in geological standards. *X-Ray Spectrom.* 1977, 6(1), 18-20.
10. Павлинский Г.В., Ревенко А.Г., Величко Ю.И. Программа расчёта интенсивностей аналитических линий рентгеновского спектра флуоресценции. *Завод. лабор.* 1977, 43 (4), 433-436.
11. Sitko R. Study on the influence of x-ray tube spectral distribution on the analysis of bulk samples and thin films: fundamental parameters method and theoretical coefficient algorithms. *Spectrochim. Acta, Part B*. 2008, 63(11), 1297-1302.
12. Pavlinskii G.V., Vladimirova L.I. Determination of low atomic number elements by x-ray fluorescence fundamental parameter method. *J. Anal. Chem.* 2009, 64(3), 253-258.
13. Iwata A. Studies on fundamental parameter of x-ray quantitative analysis. *Bunseki Kagaku*. 2014, 63(5), 431-432.
14. Bertin E.P. Introduction to x-ray spectrometric analysis. *Springer Science & Business Media*, 2013, P. 485.
15. Sitko R., Zawisza B. Quantification in x-ray fluorescence spectrometry. *X-ray spectroscopy, InTech*, 2012, 137-162.
16. Загородний В.В. Анализ шихты порошковой проволоки рентгенофлуоресцентным методом. *Журн. аналит. химии*, 2003, 58 (4), 408-415.
17. Загородний В.В. Рентгенофлуоресцентный анализ порошковых технологических смесей. *Мет. и объект. хим. анал.* 2012, 7 (1), 25-31.
18. Kozue S., Masashi K., Manabu M. Direct and rapid quantification of calcium phosphate precipitate on titanium by x-ray fluorescence analysis using fundamental parameters method. *J. Japan Inst. Met. Mater.* 2015, 79(1), 1-8.