

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-20-29>

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ОТРАСЛЕВЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЭЛЕКТРОЛИТА АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

© **Петр Сергеевич Дубинин***, **Игорь Степанович Якимов**,
Александр Сергеевич Самойло, **Сергей Григорьевич Ружников**,
Оксана Евгеньевна Безрукова, **Александр Николаевич Залого**,
Сергей Дмитриевич Кирик, **Денис Викторович Хлыстов**

Сибирский федеральный университет, Россия, 660025, Красноярск, пр. Красноярский рабочий, д. 95;

*e-mail: dubinin-2005@yandex. ru

*Статья поступила 5 июля 2022 г. Поступила после доработки 5 июля 2022 г.
Принята к публикации 25 августа 2022 г.*

На отечественных алюминиевых заводах в целях оперативного технологического контроля состава охлажденного электролита используют комбинацию методов рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, при этом для калибровки измерительных приборов применяют стандартные образцы химического и фазового состава. Синтез стандартных образцов из простых компонентов невозможен по причине неадекватности их микрокристаллической структуры реальным образцам электролита. В связи с этим необходимо использовать стандартные образцы, полученные непосредственно из материала реальных электролитов с достоверно установленным количественным химическим и минералогическим фазовым составом. Мы изготовили такой комплект из 30 стандартных образцов электролита алюминиевого производства: материалом служил электролит, непосредственно отобранный из электролизных ванн различных заводов, часть образцов для расширения диапазона состава допировали фторидами натрия, алюминия, кальция и магния. Выполнена метрологическая аттестация комплекта со статусом «Отраслевые стандартные образцы» (ОСО) на основе данных межлабораторного анализа по применяемому на заводах методам рентгеновского контроля и по известному рентгенофазовому методу Ритвельда для определения количественного фазового состава. Комплект внедрен на семи заводах компании «РУСАЛ».

Ключевые слова: электролит алюминиевого производства; стандартные образцы; рентгеновский технологический контроль; количественный рентгенофазовый анализ; метод Ритвельда.

ANALYTICAL APPROACHES IN THE DEVELOPMENT OF INDUSTRY STANDARD SPECIMENS OF ALUMINUM PRODUCTION ELECTROLYTE

© **Petr S. Dubinin***, **Igor S. Yakimov**, **Alexander S. Samoilov**, **Sergei G. Ruzhnikov**,
Oksana E. Bezrukova, **Alexander N. Zaloga**, **Sergey D. Kirik**, **Denis V. Khlystov**

Siberian Federal University, 95, Krasnoyarsky rabochiy prosp., Krasnoyarsk, 660025, Russia;

*e-mail: dubinin-2005@yandex.ru

Received July 5, 2022. Revised July 5, 2022. Accepted August 25, 2022.

A combination of the methods of X-ray phase and X-ray spectral analyzes is used at domestic aluminum plants for operational technological control of the composition of cooled electrolytes. In this case, standard samples of chemical and phase composition are used to calibrate measuring instruments. The synthesis of standard samples from simple components is impossible due to the inadequacy of their microcrystalline structure to real electrolyte samples. Therefore, it is necessary to develop standard samples directly from the material of real electrolytes with a reliably established quantitative chemical and mineralogical phase composition. We managed to develop a set of 30 standard samples of aluminum-produced electrolyte using electrolytes taken from the electrolysis baths of various plants; some of the samples were doped with sodium, aluminum, calcium, and magnesium fluorides to expand the range of compositions. A metrological certification of the set with the status of "Industry standard samples" was performed based on the data of interlaboratory analysis according to the methods of X-ray control used at the plants and according to the

well-known Rietveld X-ray phase method for determining the quantitative phase composition. The set has been successfully implemented at seven RUSAL plants.

Keywords: aluminum production electrolyte; standard samples; X-ray technological control; quantitative X-ray phase analysis; Rietveld method.

Введение

Россия является крупнейшим мировым производителем алюминия [1]. Промышленный способ производства алюминия — его электролитическое восстановление из оксида (глинозема), растворенного в криолитовом электролите (расплаве фторидов натрия, алюминия, кальция и магния) при температурах 940 – 960 °С. Электролиты промышленных алюминиевых электролизеров по своему составу отвечают расплавам системы (Na – Al – Ca – Mg) – F – O, содержащей порядка: 12 % Al, 25 % Na, 56 % F, 4 % Ca, 1 % Mg и 2 % O. Добавка фторида магния в настоящее время почти не используется, но он накапливается в электролите (до 1,5 % масс.) в качестве примеси из глинозема. Соотношение фторидов в электролите является важнейшей характеристикой технологического процесса алюминиевого производства. Поддержание этого соотношения в оптимальном интервале значений обеспечивается путем периодического введения в электролизные ванны добавок фторидов, количество которых рассчитывают по данным оперативного рентгеновского контроля охлажденных проб электролита в заводских лабораториях.

Контроль основан на комбинации двух неразрушающих методов — рентгеновского дифракционного фазового анализа (РФА) и рентгеновского спектрального флуоресцентного анализа (РСА) с использованием специально разработанных для

анализа электролита рентгеновских измерительных приборов — дифрактометров с флуоресцентным каналом или флуоресцентных спектрометров с дифракционным каналом. В качестве основных контролируемых параметров на производстве введены следующие: криолитовое отношение (КО) — мольное соотношение фторидов натрия и алюминия — и валовые содержания добавок — фторидов кальция и магния. Диапазон изменения КО находится в пределах от 2,1 до 2,9; концентрация CaF_2 изменяется от 3 до 10 % масс., MgF_2 — от 0 до 1,5 % масс. Необходимая частота контроля ванны на заводе — раз в 2 – 3 дня, точность контроля КО ~ 0,04, точность контроля фторидов ~ 10 % отн., время анализа одной пробы составляет несколько минут. По данным РФА и РСА охлажденные пробы электролита имеют переменный химический и фазовый состав и микрокристаллическую структуру и могут одновременно содержать до семи минералогических фторидных фаз (таблица).

КО рассчитывают путем вычленения из каждой фазы содержащихся в ней долей фторида натрия и фторида алюминия по формуле:

$$\text{CR} = \sum_i \alpha_i C_i / \sum_i \beta_i C_i, \quad (1)$$

где CR (cryolite ratio) — криолитовое отношение (КО); C_i — концентрации фторидных фаз пробы;

Фазовый состав охлажденного электролита компании «РУСАЛ»

Phase composition of RUSAL cooled electrolyte

Фаза	Химическая формула	Возможный диапазон (% масс.)	Диапазон КО
Криолит	Na_3AlF_6	0 – 90	1,7 – 3,6
Хиолит	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	0 – 85	1,67 – 3,0
Кальциевый криолит 1	NaCaAlF_6	0 – 10	1,67 – 2,9
Кальциевый криолит 2	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	0 – 18	1,67 – 2,95
Флюорит	CaF_2	0 – 10	2,5 – 3,6
Веберит	$\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$	0 – 15	1,67 – 2,85
Нейборит	NaMgF_3	0 – 8	2,65 – 3,6
Фторид натрия	NaF	0 – 3	3,0 – 3,6
Корунд	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0 – 2	~2,0 – 3,0
Глинозем	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Несколько %	1,67 – 3,0
Эльпасолит*	K_2NaAlF_6	От 0 до ~5 %	1,67 – 2,9
Прочие примеси	$\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{SiO}_2$	Доли %	

* Образуется при накоплении калия из глинозема.

α_i, β_i — мольные доли NaF и AlF_3 в i -й фазе соответственно.

Основные препятствия при разработке многофазных ОСО электролита следующие: 1) невозможность получения образцов, адекватных пробам промышленного электролита, путем смешения и сплавления синтетических компонентов из-за несоответствия их микрокристаллической структуры реальным образцам электролита, а значит и интенсивностей их аналитических пиков фаз на дифрактограмме при анализе; 2) распределение при синтезе каждого из исходных компонентов (NaF , AlF_3 , CaF_2 , MgF_2) одновременно в нескольких фторидных фазах и сложность определения их точного количественного фазового состава; 3) ликвидация на большинстве алюминиевых заводов точного арбитражного химического метода анализа ввиду его сложности и длительности и благодаря развитию рентгеновского технологического контроля в заводских лабораториях.

Поскольку оптимизация технологического процесса электролиза на заводах в последнее десятилетие привела к сужению диапазонов состава (технологическое КО находится в пределах 2,2 – 2,5), для получения образцов, соответствующих крайним точкам на калибровках состава, часть образцов было необходимо допировать фторидами.

Необходимость получения стандартных образцов (СО) непосредственно из материала электролита, отобранного из электролизных ванн заводов, и использования для межлабораторной аттестации СО только существующих методов рентгеновского технологического контроля не составила существенной проблемы, поскольку на многих алюминиевых заводах к этому времени использовали остатки первых ОСО, разработанных нами в 2005 г. [2]. Эти ОСО также были созданы из проб промышленного электролита, но в более широком диапазоне состава без допирования и были аттестованы еще методом химического анализа. Это обеспечило приемлемую правильность определения химического состава новых ОСО по рентгеновским методикам с использованием старых ОСО. Кроме того, правильность контролировали независимым методом количественного рентгенофазового анализа (КРФА) по Ритвельду с расчетом химического состава из фазового. Этот расчет является весьма точным с учетом того, что все фторидные фазы электролита стехиометрические (см. таблицу). Допирование части образцов выполняли после их аттестации, что позволило аттестовать эти образцы вторично по расчетно-экспериментальной процедуре подготовки с использованием уже аттестованных значений химического состава.

Таким образом, аналитическая задача по разработке и аттестации комплекта новых ОСО химического и фазового состава электролита алюминиевых электролизеров отличалась от предыдущей, изложенной в работе [2], применением допирования части ОСО и использованием метода Ритвельда для контроля правильности состава всех ОСО при аттестации. Решение этой задачи обеспечивает качество и эффективность технологического процесса электролиза алюминия за счет точного рентгеновского контроля и поддержания на основе этих данных оптимального состава электролита в электролизерах.

Методы исследования

Как отмечалось выше, для межлабораторной аттестации образцов электролита в качестве ОСО использовали заводские методы оперативного рентгеновского технологического контроля. В российской практике контроля электролита в настоящее время применяют два основных варианта.

1. Вариант на базе рентгенофлуоресцентного спектрометра с дифракционным каналом [3] близок к устаревшему варианту ВАМИ [4]. Реальное КО аппроксимируется аналогично, а вспомогательное КО без учета добавок — обратной относительно $J = I_{ch}/I_{cr}$ (соотношение интенсивностей сигналов фаз хиолита и криолита) функцией:

$$\begin{aligned} CR &= A CR^* - B(c(\text{CaF}_2) + \\ &+ C(c(\text{MgF}_2)) - D(c(\text{fluor}))), \\ CR^* &= 1,67 + 1,46/(1,1 + J). \end{aligned} \quad (2)$$

Отличительной чертой варианта является определение коэффициентов A, B, C, D путем математической подгонки (методом регрессионного анализа) значений КО, рассчитываемых по формуле (2), к известным значениям КО кальция и магния по стандартным образцам. Недостатком этого подхода является потеря точности определения КО при достаточно частом аномальном соотношении двух кальциевых криолитов в пробах, содержащих разные доли фторидов натрия и алюминия на единицу кальция, не учитываемые в формуле (2). Определенное таким способом уравнение (2) используется для контроля КО, при этом значения $J = I_{ch}/I_{cr}$ измеряют на дифрактометрическом канале, а содержание добавок кальция и магния — на флуоресцентном канале.

2. Вариант на базе рентгеновского дифрактометра с флуоресцентным каналом [5] основан на прямом расчете КО непосредственно по формуле (1) из измеренных концентраций всех фторидных фаз. Последнее обеспечивается ка-

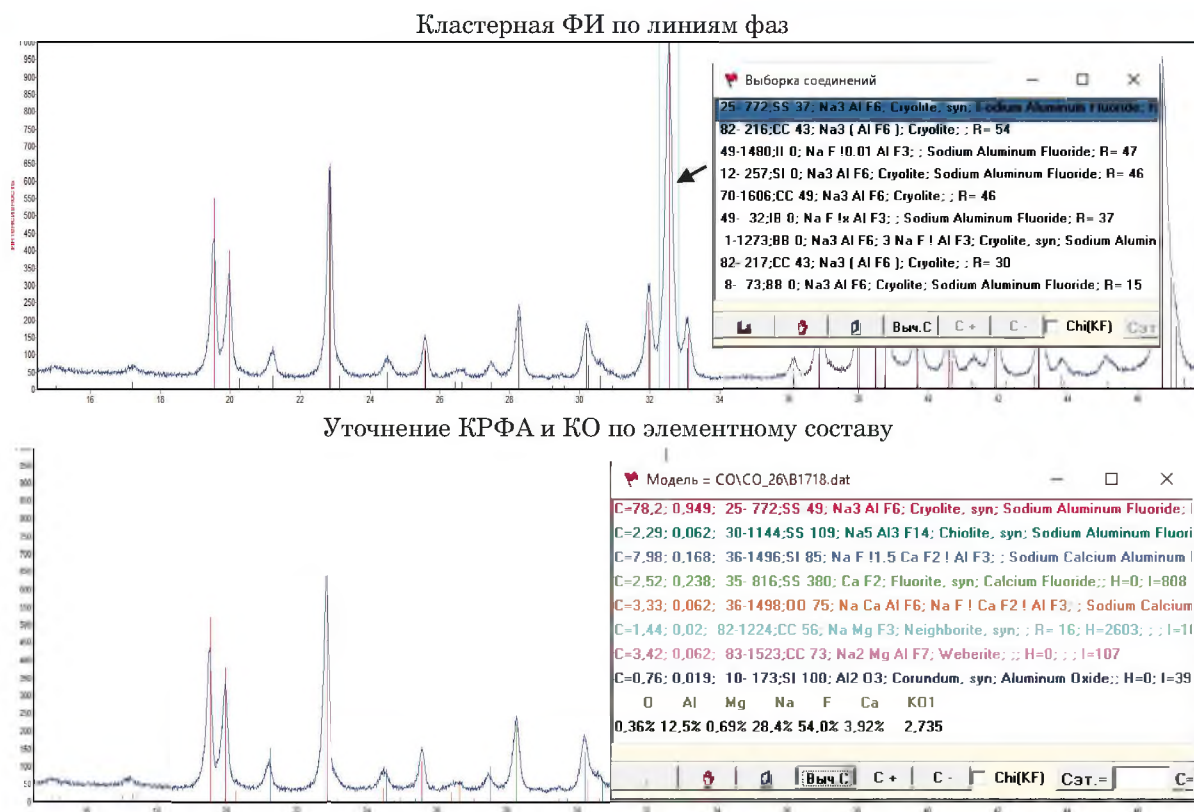


Рис. 1. Пример анализа образца электролита по ИПС РФА: сверху — окно для кластерной фазовой идентификации (ФИ) рентгенограммы и окно с выборкой эталонных спектров криолита; внизу — окно для построения ее модельного спектра из идентифицированных эталонов и состав образца (в левом столбце цветной таблицы — концентрации фаз в %, в нижней строке — расчетный элементный состав и КО)

Fig. 1. An example of an analysis of an electrolyte sample by IRS X-ray phase analysis: at the top is a window for a cluster phase identification (PI) of X-ray diffraction pattern and a window with a sampling of reference cryolite spectra; at the bottom is a window for constructing a model spectrum from the identified standards and sample composition (in the left column of the color table of phase concentration in %, in the bottom line is the calculated elemental composition and CR)

либровкой дифрактометра с помощью набора стандартных образцов фазового состава. При этом концентрацию одинарного кальциевого криолита, который плохо определяется, уточняют по содержанию валового фторида кальция, измеряемого на флуоресцентном канале. Валовое содержание фторида магния рассчитывают по составу магнийсодержащих фаз или измеряют на флуоресцентном канале на магний (если таковой есть). Достоинство варианта состоит в прямом использовании формулы (1), что обеспечивает достоверное определение КО в любом диапазоне состава. Кроме того, метод универсален и может быть применен для контроля калиевых и литиевых электролитов, включая одновременное определение КО и фторидов кальция, магния, калия и лития.

Для определения и аттестации фазового состава ОСО мы использовали две независимые методики рентгенофазового анализа электролита.

1. Методика РФА на основе метода кластерной фазовой идентификации [7] и мультирефлексного метода «корундовых чисел фаз» [8]. Рентгенофазовый анализ осуществляется по авторской программе ИПС РФА [6], интегрирующей оба метода, с использованием базы данных (БД) рентгенофазовых стандартов фаз неорганических материалов PDF-2. Корундовые числа (отношение интенсивностей наиболее интенсивных линий фазы и корунда в смеси 1:1) приведены в PDF-2 вместе с рентгеновскими стандартами. На рис. 1 представлен пример РФА типичной пробы электролита. Для каждой из фаз табл. 1 в PDF-2 присутствует не менее десятка рентгенофазовых стандартов с заметно отличающимися интенсивностями линий и корундовыми числами (из-за структурных особенностей фаз, синтезированных в разных лабораториях мира). Поэтому при разработке методики требуется экспериментальный выбор наиболее адекватных рентгенофазовых стандартов.

Фазовая идентификация заканчивается построением модельного спектра экспериментальной рентгенограммы образца из рентгенофазовых стандартов идентифицированных фаз как

$$I^{\text{мод}}(2\Theta_j) = \sum_i^m S_i I_i(2\Theta_j) \approx I^{\text{эксп}}(2\Theta_j), \quad (3)$$

где $I^{\text{эксп}}(2\Theta_j)$ — экспериментальный штрих-спектр анализируемого образца; $I_i(2\Theta_j)$ — эталонный штрих-спектр i -й фазы из БД; $2\Theta_j$ — дифракционный угол положения j -й линии на рентгенограмме; S_i — масштабный коэффициент приведения эталонного спектра i -й фазы к экспериментальному.

Масштабные коэффициенты определяют интерактивно или с помощью метода наименьших квадратов (МНК) в результате минимизации функционала:

$$\Phi(\bar{S}) = \sum_j^n W_j \left[\sum_i^m S_i I_i(2\Theta_j) - I^{\text{эксп}}(2\Theta_j) \right]^2 + \alpha \sum_i^m S_i^2, \quad (4)$$

где W_j — весовая схема; α — оптимизируемый параметр регуляризации.

Затем рассчитывают концентрации фаз (C_i) образца по формуле:

$$C_i = \frac{S_i/K_i}{\sum_i^n S_i/K_i}, \quad (5)$$

где K_i — корундовое число фазы i .

2. Методика КРФА электролита по методу Ритвельда. Метод основан на моделировании дифрактограммы в результате теоретического расчета ее профиля из исходных приближений указанных характеристик вещества, в том числе атомно-кристаллических структур фаз, выбранных из структурных БД ICSD [8] или COD, и их уточнения по нелинейному методу МНК [9, 10]. Критерием минимизации служит профильный R -фактор — взвешенная невязка между профилями расчетной и экспериментальной дифрактограмм, выражаемый в % отн. Концентрации фаз рассчитывают из масштабных коэффициентов вхождения их расчетных дифрактограмм в модель экспериментальной дифрактограммы. Точность метода существенно зависит от требующего высокой квалификации качества моделирования формы профиля дифракционных рефлексов фаз и фона. Метод Ритвельда довольно широко применяется для КРФА [10 – 13], так как не требует градуировки по стандартным об-

разцам фазового состава и при квалифицированном моделировании обеспечивает наиболее высокую точность анализа за счет уточнения микроструктурных характеристик (размеров частиц, текстур и т.п.) и особенностей атомно-кристаллической структуры фаз. Для решения задачи мы разработали методику, включающую три составляющие.

1) Программа *TopasShell* для настройки уточняемых параметров разработана нами для управления уточнением параметров образца по методу Ритвельда на базе программы *Topas 3.0* компании Bruker [14]. Для ее использования необходима информация о предполагаемом фазовом составе образца, которую можно получить, например, из данных фазового анализа по программе ИПС. После проведения фазового анализа необходимо из базы данных COD [15] получить CIF-файл с данными о кристаллической структуре всех фаз, который далее загружают в программу *TopasShell*. Интерфейс программы с информацией о фазах приведен на рис. 2.

Интерфейс программы представлен древовидной структурой со списком фаз образца и панелью с параметрами выбранной фазы. В верхней части панели приведены параметры ячейки и профильные параметры фазы, в нижней — атомные параметры (координаты атомов, коэффициенты заполнения атомных позиций, коэффициенты тепловых колебаний). Как видно из рис. 2, для каждого параметра каждой кристаллической фазы можно указать минимальную и максимальную границы, в пределах которых данный параметр будет уточняться при оптимизации по методу Ритвельда. Эти границы выбирают на основе итерационного уточнения всей серии образцов. Ниже описан процесс выбора значений этих границ.

2) Программа *ParamAnalysis* для ограничения интервалов варьирования параметров. При анализе по методу Ритвельда однотипных образцов с разным количественным фазовым составом точность уточнения параметров фаз в образцах с высоким содержанием фаз значительно выше, чем для тех же фаз с малым содержанием в прочих образцах. Для учета этого при анализе образцов электролита разработана программа *ParamAnalysis*, предназначенная для визуализации распределения значений всех параметров в процессе уточнения группы образцов по методу Ритвельда в целях контроля их варьирования и оптимизации. В результате интервалы возможного варьирования параметров фаз определяют по данным их уточнения в образцах с высоким содержанием фаз. Таким способом можно значительно повысить точность КРФА всех образцов группы, а также частично автоматизировать процесс анализа по методу Ритвельда группы этих

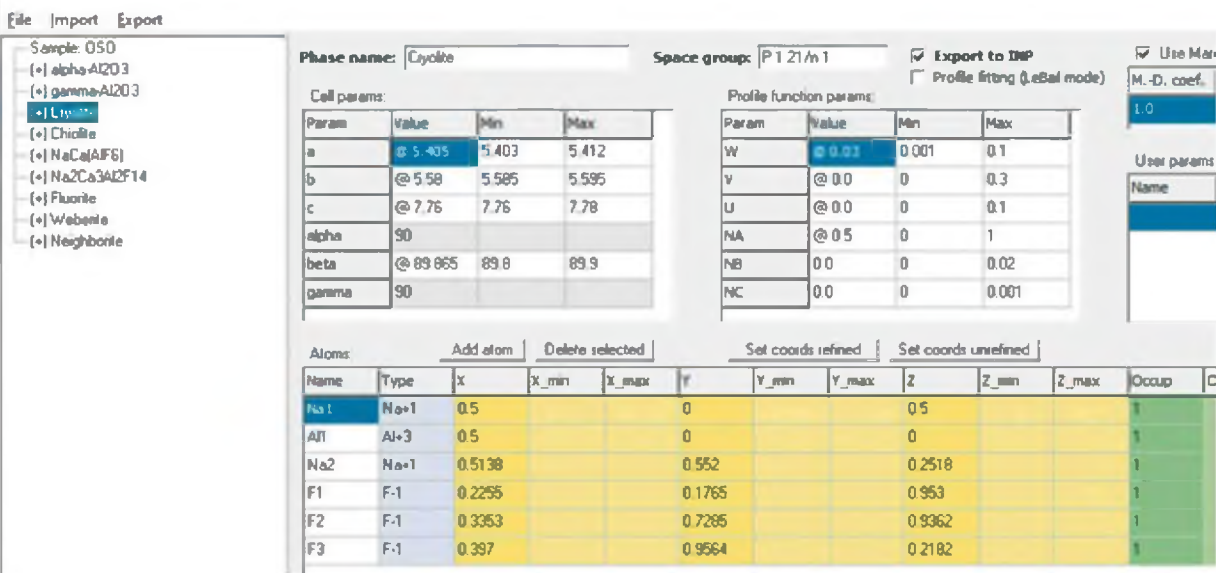


Рис. 2. Интерфейс программы TopasShell

Fig. 2. TopasShell software interface

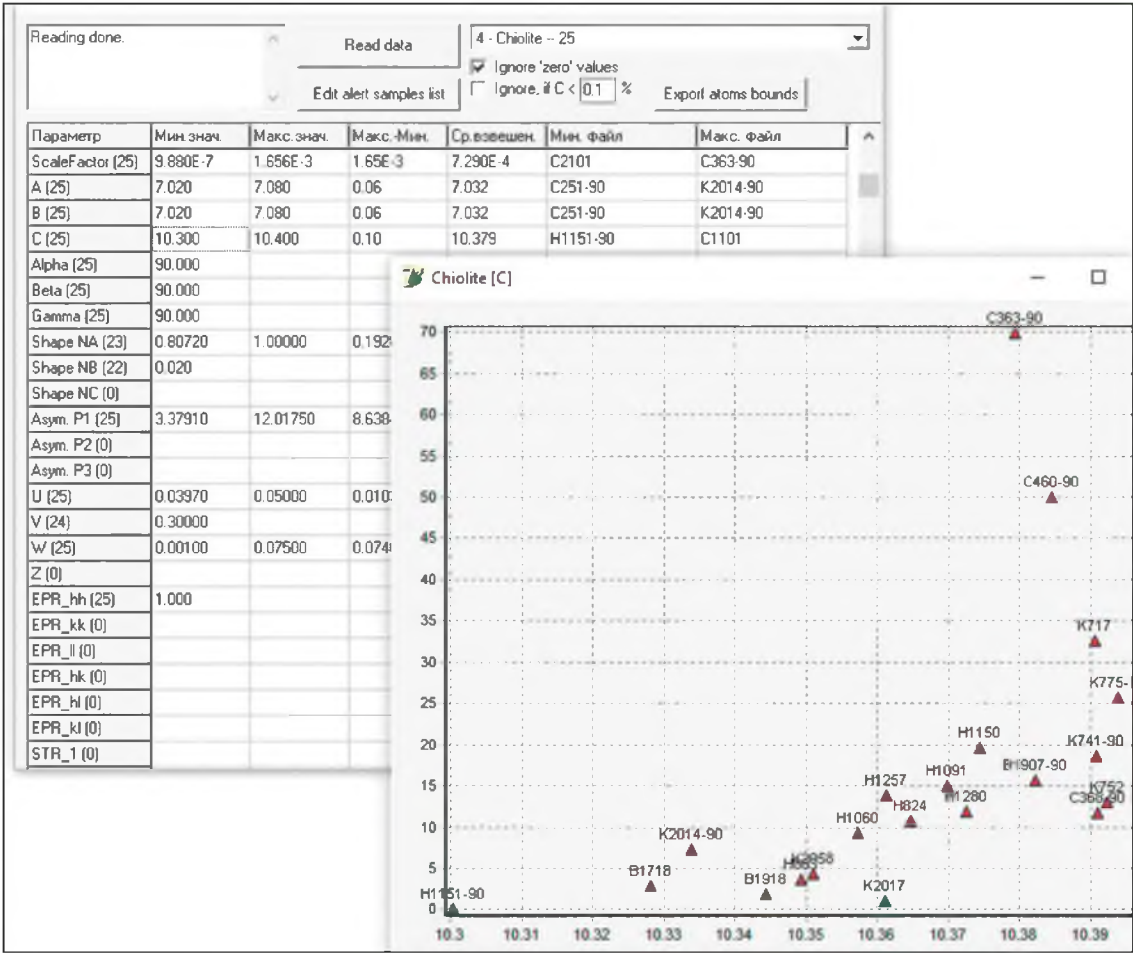


Рис. 3. Окно программы ParamAnalysis (в дополнительном окне показано графическое распределение параметра ячейки хиолита c в зависимости от содержания данной фазы в каждом образце серии)

Fig. 3. ParamAnalysis program window (an additional window displays a graphical distribution of the chiolite cell parameter c as a function of the content of this phase in each sample of the series)



Рис. 4. Внешний вид изготовленного пробоотборника электролита

Fig. 4. Appearance of the manufactured electrolyte sampler

образцов. На рис. 3 приведен пример окна данной программы.

Из примера, представленного на рис. 3, видно, что параметр решетки хиолита c в образцах с его достаточно высоким содержанием имеет значения от 10,365 Å и выше. Если в процессе оптимизации по методу Ритвельда будут получены меньшие значения, то это, вероятнее всего, будет приводить к ухудшению точности КРФА. Поэтому именно такое значение можно задать в качестве нижней границы варьирования данного параметра. Аналогично, верхнюю границу можно выбрать равной 10,40 Å.

3) *Автоматизация уточнения по методу Ритвельда.* После подготовки структурных и профильных параметров в программе TopasShell и определения интервалов варьирования параметров фаз в программе ParamAnalysis КРФА по методу Ритвельда можно выполнять одновременно для всех образцов в автоматическом режиме.

Методику КРФА на основе ИПС применяли для исследования всего материала, отобранного из ванн для создания ОСО, так как в этом случае необходима тщательная идентификация фаз для оценки особенностей и деталей фазового состава. Эта методика более оперативная, но ее точность несколько ниже, чем у методики на основе метода Ритвельда, первую методику использовали только для предварительной оценки и отбраковки избыточного материала, а вторую — для точного количественного фазового анализа ОСО и заключительной оценки баланса аттестованного и расчетного химического состава (вычисленного из фазового).

3. Разработка методики аттестации ОСО в соответствии с ГОСТ Р. Материал для разработки СО получен одним из двух следующих способов:

а — одновременный отбор проб из электролитных ванн с разным составом электролита в разработанные для этого изложницы (рис. 4) на всех алюминиевых заводах в соответствии с заводскими СТП на операцию пробоотбора (общая масса отобранного из каждой ванны материала ~ 2000 г);

б — допирование части отобранных образцов фторидами для расширения диапазонов значений КО и содержаний CaF_2 , MgF_2 по специальной методике сплавления с контролем потерь массы за счет испарения компонентов.

Аттестацию значений состава СО (КО и содержание фторидов кальция и магния) проводили для способа (*а*) по результатам межлабораторного эксперимента, для (*б*) — по процедуре приготовления. Аттестованные значения СО определяли по результатам межлабораторного эксперимента в соответствии с ГОСТ 8.532–2002 и по процедуре приготовления в соответствии с МИ 1992–98. Исследования однородности материала проводили в соответствии с ГОСТ 8.531–2002. В качестве уполномоченной метрологической организации для аттестации ОСО выбран ФГУП УНИИМ.

4. Проектирование и изготовление больших изложниц для отбора материала ОСО из ванн. Для изучения состава и создания ОСО необходим отбор около 2 кг электролита из ванны, причем отобранный материал должен иметь кристаллическую структуру, адекватную пробам электролита, отбираемым в стандартные заводские изложницы, иначе неизбежна потеря точности калибровок и рентгеновского анализа. Отбор такого количества материала из ванны в стандартные изложницы объемом ~ 12 мл практически невозможен, поэтому был спроектирован и изготовлен пробоотборник для отбора из ванн достаточно большого количества материала. При этом необходимо сократить время, затрачиваемое на отбор необходимого количества материала, и получить пробу, микроструктура которой подобна пробам, отбираемым в стандартные изложницы.

Проведенные в заводских условиях испытания показали, что новый пробоотборник (см. рис. 4) обеспечивает качество пробоотбора, идентичное стандартным изложницам.

Экспериментальная часть

Для разработки комплекта из 30 ОСО было отобрано 70 образцов электролита ($m \sim 2$ кг) из ванн разных заводов в максимально широком диапазоне по КО и фторидам кальция и магния. Для выбора наиболее подходящих для ОСО отобранных образцов и их дальнейшей аттестации провели их межлабораторный анализ, в котором участвовало всего семь лабораторий: 6 ЦЗЛ и рентгеновская лаборатория СФУ. Все отобранные образцы электролита из ванн истирали на линиях пробоподготовки Herzog (Германия) соответствующего завода по стандартной методике подготовки порошка электролита для анализа. Далее в лаборатории СФУ их просеивали через

сито крупностью 200 мкм и гомогенизировали на смесителе Fritsch Laborette. Затем для каждого завода проводили шифрование образцов генератором случайных чисел от 1 до 67 и рассылали часть материала в ЦЗЛ для анализа (по 2 пробы каждого в условиях воспроизводимости). На основании анализа полученных данных и собственных исследований по двум методикам, описанным выше, выбраны и аттестованы в УНИИМ 30 лучших образцов. Затем десять из них допировали для расширения диапазона состава. Ключевым моментом было получение микроструктуры фаз допированных образцов, адекватной фазам реальных образцов электролита. Для этого были тщательно подобраны режимы переплавки, охлаждения и пробоподготовки образцов. Плавку шихты проводили в печи ЭКСП-50 в графитовых тиглях с крышками. Охлажденный материал взвешивали для учета потерь массы при плавлении и разливке. Потеря массы составила в среднем 0,5 %. Далее материал измельчали на планетарной мельнице Pulverisette 5 (Fritsch) с оксидциркониевой гарнитурой. При этом варьировали время размола и контролировали соответствие рентгенографических характеристик размолотого материала реальным образцам электролита. Измельченный порошок подвергали просеиванию через сито 200 мкм, отсев снова измельчали и просеивали до полного прохождения пробы через сито. Просеянный материал гомогенизировали в смесителе. Далее была проведена аттестация допированных образцов в УНИИМ по процедуре приготовления.

В результате в качестве ОСО было аттестовано 30 образцов электролита (20 из них реальные, отобранные из ванн 6 заводов, 10 — допированные). После получения из УНИИМ подтверждающих документов (заключение № 25-4 ОСО-2021 по результатам метрологической экспертизы документации ОСО, заключение о соответствии № 1/2021 и паспорта ОСО) комплекты по 100 г каждого образца были разосланы на заводы.

Обсуждение результатов

Особенностью данных исследований и работ по созданию новых ОСО электролита относительно их разработки в 2005 г. являлось отсутствие при межлабораторной аттестации арбитражного метода химического анализа для определения КО (в связи с хорошими результатами контроля КО рентгеновскими методами с использованием старых ОСО арбитражный метод перестали применять в ЦЗЛ). В результате возникла парадоксальная ситуация: КО в новых ОСО, предназначенных для калибровки рентгеновских

методов, должно быть аттестовано по данным измерений на заводах рентгеновскими же методами, но откалиброванными по остаткам старых ОСО. Очевидно, что при этом случайную компоненту погрешности КО можно оценить точно, а систематическую достаточно точно оценить нельзя. Поэтому для контроля систематической погрешности (правильности) КО вместо химического анализа использован независимый метод Ритвельда, и при несоответствии его данных результатам межлабораторного анализа на заводах такие образцы отбраковывали.

Однако просто выбрать для комплекта ОСО образцы с минимальным разбросом значений КО и содержаний фторидов кальция и магния нельзя, так как ОСО в этом случае не будут иметь надлежащую представительность. Для этой цели пришлось отбирать образцы по нескольким критериям: 1) в комплект ОСО должны быть включены образцы электролита всех заводов; 2) результаты определения КО методом Ритвельда должны соответствовать аттестованным значениям КО; 3) выбранные образцы должны иметь высокую точность градуировочных графиков по фторидам кальция и магния; 4) выбранные образцы должны иметь высокую точность градуировочных графиков фаз-компонентов, так как КО рассчитывают из концентрации фторидных фаз (как для проверки его достоверности, так и в МВИ оперативного контроля проб электролита на части заводов); 5) для расширения диапазона значений КО и состава в комплекте ОСО часть аттестованных образцов необходимо допировать фторидами и аттестовать по процедуре приготовления; 6) заключительным критерием, доказывающим правильность КО отобранных для ОСО образцов, является регрессионный график соответствия КО, рассчитанного по методу Ритвельда, от КО, аттестованного в УНИИМ по данным межлабораторного анализа: в случае соответствия КО регрессионный график должен быть линейным и проходить точно через нуль под углом 45° (т.е. коэффициенты A и B регрессионного уравнения должны быть точно равны 0 и 1 соответственно).

Следует отметить, что отбор по этим критериям был поэтапным, с постепенным исключением неподходящих образцов, так как одновременный многокритериальный выбор из большого числа измерений весьма затруднителен. На рис. 5 представлен регрессионный график соответствия вычисленных значений КО аттестованным для 30 ОСО.

Коэффициенты приведенного на рис. 5 регрессионного уравнения $A = 0,00$ и $B = 1,00$ подтверждают отсутствие систематической погрешности и правильность аттестованных значений КО в комплекте ОСО. Межметодическое СКО

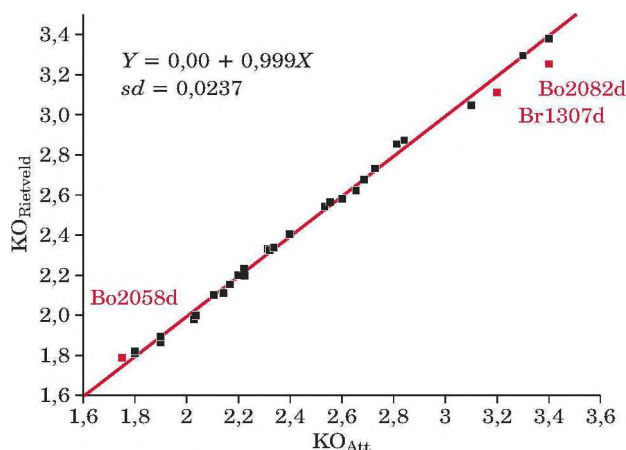


Рис. 5. График соответствия вычисленных значений КО аттестованным

Fig. 5. Graph of the correspondence between calculated and certified CR values

(*sd*) равно 0,024, что показывает хорошее совпадение вычисленных значений КО с аттестованными. Однако можно видеть три выброса КО для допированных ОСО (с индексом «*d*»). Отклонение КО в Bo2058d составляет 0,03 и укладывается в 2СКО, а в двух других — нет. Поэтому в МВИ, основанных на градуировке по КО, образец Bo2058d, в принципе, можно использовать для калибровки (с оценкой ее регрессионного графика). Два других выброса значений КО могут быть связаны с неточностью либо выполнения процедуры допирования, либо метода Ритвельда (из-за плохо разделяемого перекрытия линий фаз NaF и флюорита при КО выше 3,0), но их при калибровке по КО можно не использовать, так как для этой цели достаточно и 28 ОСО.

На рис. 6 приведены калибровки ОСО по CaF_2 и MgF_2 , измерения выполнены с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра

XRF-1800 Shimadzu. Регрессионные СКО (*sd*) составляют 0,13 и 0,08 % соответственно. Регрессионный коэффициент $A = -0,32$ % для CaF_2 статистически незначим (так как нет ОСО с его содержанием менее 3 %), а коэффициент $A = -0,20$ % для MgF_2 хотя и значим, но мал. Измерения с использованием XRF-1800 выполнены тщательно и имеют весьма малые СКО. Поэтому, скорее всего, причиной являются данные межлабораторного анализа в ЦЗЛ: после исключения MgF_2 из обязательных добавок в электролит измерения на заводах проводят менее тщательно (но определение MgF_2 все равно целесообразно, поскольку он накапливается из глинозема).

Заключение

Создан комплект 30 ОСО из проб промышленного электролита, отобранного из электролизных ванн шести алюминиевых заводов (КраАЗ, БоАЗ, СААЗ, БраАЗ, ИркаАЗ и ВгАЗ), для обеспечения представительности и адекватности по микрорентгеновской структуре, влияющей на точность рентгеновского определения состава и значений КО. Аттестацию содержания фторида кальция (диапазон содержаний в ОСО — 3–15 % масс.), фторида магния (0–6 % масс.) и КО (1,8–3,3) выполняли по результатам межлабораторного эксперимента в семи лабораториях (включая нашу) по данным рентгеновского анализа. Средняя погрешность аттестованного значения КО равна 0,019, содержания фторидов кальция и магния — 0,20 и 0,07 % масс. соответственно для доверительной вероятности $P = 0,95$. Часть ОСО (10 образцов) допировали фторидами для расширения диапазона значений КО в область ниже 2,0 и выше 3,0 и диапазона содержаний CaF_2 — до 15, MgF_2 — до 8 % масс. и аттестовывали по процедуре приготовления. В Паспорт ОСО в качестве дополнительных ха-

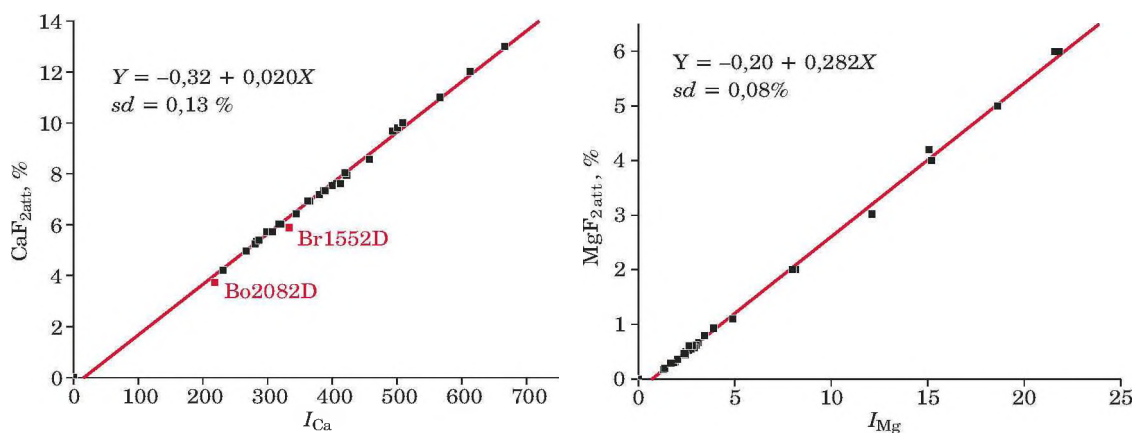


Рис. 6. Градуировочные графики по CaF_2 и MgF_2

Fig. 6. CaF_2 and MgF_2 calibration plots

рактических включены также значения концентраций всех фторидных фаз-компонентов, определенных по методу Ритвелда, а в нескольких ОСО — и концентрации глинозема, определенные на заводах гравиметрическим методом по соответствующему СТП.

Благодарности

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Научные методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья» ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет».

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнеев С. И. Международный обзор рынка цветных металлов / Цветные металлы. 2022. № 1. С. 5 – 6.
2. Якимов И. С., Дубинин П. С., Залогов А. Н. и др. Разработка отраслевых стандартных образцов электролита алюминиевых электролизеров / Стандартные образцы. 2008. № 4. С. 34 – 42.
3. Финкельштейн А. Л., Почуев Н. М., Павлов Л. Ю. и др. Рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL 9800 TAXA с дифракционным каналом: определение криолитового отношения алюминиевых ванн / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. № 7. С. 73 – 76.
4. Дифрактометрическое определение криолитового модуля закаливаемых и медленноохлажденных электролитов алюминиевых ванн с добавками фторидов кальция и магния: временная инструкция. — Л.: ВАМИ, 1982. С. 27.
5. Кирик С. Д., Якимов И. С. Технологический контроль электролита в алюминиевом производстве: сб. материалов междунар. конф. «Стратегические приоритеты и инновации в производстве цветных металлов и золота», Красноярск, 2006.
6. Якимов И. С. Информационно-поисковая система рентгенофазового анализа / Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2009616184 от 10.11.2009.
7. Якимов И. С. Метод кластерной рентгенофазовой идентификации многофазных материалов / Контроль. Диагностика. 2010. № 7. С. 12 – 17.
8. Международный банк данных ICSD по кристаллоструктурным данным. http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_publications.html (дата обращения 5 июля 2022).
9. Якимов И. С., Дубинин П. С., Пиксина О. Е. Регуляризованный мультирефлексный метод ссылок интенсивностей для количественного рентгенофазового анализа поликристаллических материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 12. С. 21 – 26.
10. Young R. A. (ed.) The Rietveld Method. — Oxford University Press, 1995. — 298 p. DOI: 10.1002/crat.2170300412
11. Bish D. L., Howard S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method / J. Appl. Cryst. 1988. Vol. 21. P. 86 – 91. DOI: 10.1107/S0021889887009415
12. Saville A. I., Creuziger A., Mitchell E. B., et al. MAUD Rietveld Refinement Software for Neutron Diffraction Texture Studies of Single- and Dual-Phase Materials / Integr. Mater. Manufact. Innovation. 2021. Vol. 10. P. 461 – 487. DOI: 10.1007/s40192-021-00224-5
13. Toby B. H. International Tables for Crystallography / Powder Diffr. 2019. Vol. H. Ch. 4.7. P. 465 – 472. DOI: 10.1107/97809553602060000962
14. Coelho A. A., Evans J., Evans I., et al. The TOPAS symbolic computation system / Powder Diffr. 2011. Vol. 26. Suppl. S1. P. S22 – S25. DOI: 10.1154/1.3661087
15. Gražulis S., Daškevič A., Merkys A., et al. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration / Nucleic Acids Res. 2012. Vol. 40. N D1. P. D420 – D427. DOI: 10.1093/nar/gkr900

REFERENCES

1. Korneev S. I. International review of the non-ferrous metals market / Tsvet. Met. 2022. N 1. P. 5 – 6 [in Russian].
2. Yakimov I. S., Dubinin P. S., Zaloga A. N., et al. Development of industry standard samples of the electrolyte of aluminum electrolyzers / Stand. Obraztsy. 2008. N 4. P. 34 – 42 [in Russian].
3. Finkelstein A. L., Pochuev N. M., Pavlov L. Yu., et al. X-ray fluorescence spectrometer ARL 9800 TAXA with a diffraction channel: determination of the cryolite ratio of aluminum baths / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2001. Vol. 67. N 7. P. 73 – 76 [in Russian].
4. Diffractometric determination of the cryolite module of quenched and slowly cooled electrolytes of aluminum baths with additions of calcium and magnesium fluorides: Temporary instruction. — Leningrad: VAMI, 1982. P. 27 [in Russian].
5. Kirik S. D., Yakimov I. S. Technological control of electrolyte in aluminum production / Proc. of int. conference “Strategic priorities and innovations in the production of non-ferrous metals and gold”, Krasnoyarsk, 2006 [in Russian].
6. Yakimov I. S. Information retrieval system of X-ray phase analysis / Certificate of state registration of the computer program N 2009616184 dated 11/10/2009 [in Russian].
7. Yakimov I. S. Method of cluster X-ray phase identification of multiphase materials / Kontrol'. Diagn. 2010. N 7. P. 12 – 17 [in Russian].
8. ICSD International Data Bank for Crystal Structure Data. http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_publications.html (accessed July 5, 2022).
9. Yakimov I. S., Dubinin P. S., Piksina O. E. Regularized multireflex method of reference intensities for quantitative X-ray phase analysis of polycrystalline materials / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 12. P. 21 – 26 [in Russian].
10. Young R. A. (ed.) The Rietveld Method. — Oxford University Press, 1995. — 298 p. DOI: 10.1002/crat.2170300412
11. Bish D. L., Howard S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method / J. Appl. Cryst. 1988. Vol. 21. P. 86 – 91. DOI: 10.1107/S0021889887009415
12. Saville A. I., Creuziger A., Mitchell E. B., et al. MAUD Rietveld Refinement Software for Neutron Diffraction Texture Studies of Single- and Dual-Phase Materials / Integr. Mater. Manufact. Innovation. 2021. Vol. 10. P. 461 – 487. DOI: 10.1007/s40192-021-00224-5
13. Toby B. H. International Tables for Crystallography / Powder Diffr. 2019. Vol. H. Ch. 4.7. P. 465 – 472. DOI: 10.1107/97809553602060000962
14. Coelho A. A., Evans J., Evans I., et al. The TOPAS symbolic computation system / Powder Diffr. 2011. Vol. 26. Suppl. S1. P. S22 – S25. DOI: 10.1154/1.3661087
15. Gražulis S., Daškevič A., Merkys A., et al. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration / Nucleic Acids Res. 2012. Vol. 40. N D1. P. D420 – D427. DOI: 10.1093/nar/gkr900