

INSTYTUT MECHANIKI PRECYZYJNEJ	NORMA BRANŻOWA	BN-73
	Spektrograficzna metoda oznaczania zawartości węgla w stalach konstrukcyjnych do nawęglania po nawęglaniu	0602-32
		Grupa katalogowa 0309

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest spektrograficzna metoda oznaczania zawartości węgla w stalach konstrukcyjnych do nawęglania po nawęglaniu.

1.2. Zakres stosowania normy. Normę należy stosować przy oznaczaniu zawartości węgla powyżej 0,4% w stalach konstrukcyjnych do nawęglania, węglowych i stopowych objętych PN-72/H-84030, po nawęglaniu.

Normę należy stosować w produkcji i kontroli technicznej do określania zawartości węgla na powierzchni i w przekroju warstwy dyfuzyjnej uzyskanej w procesie nawęglania stali.

1.3. Postać fizyczna próbki badanej. Podaną niżej metodą można oznaczać węgiel na powierzchni próbki stali po nawęglaniu, która ma postać zwartą i masę minimum 50 g oraz powierzchnię w miejscu iskrzenia (pojedynczego) o średnicy minimum 10 mm.

Badana próbka może mieć powierzchnię iskrzenia płaską lub krzywoliniową, której promień krzywizny wynosi minimum 5 mm.

1.4. Normy związane
PN-72/H-84030 Stale stopowe konstrukcyjne. Gatunki

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania. Węgiel z próbki metalicznej wzbudza się iskrą wysokowoltową przy użyciu pomocniczej elektrody z magnezu metalicznego w kształcie pręta. Powstałe widmo emisyjne rejestruje się na kliszy fotograficznej za pomocą spektrografu z optyką kwarcową. Po obróbce fotograficznej kliszy fotometruje się wybraną linię analityczną węgla i linię porównawczą żelaza za pomocą mikrofotometru.

Wynik zawartości węgla należy odczytać z wykresu analitycznego wyznaczonego uprzednio na podstawie wzorców.

2.2. Aparatura

2.2.1. Aparat spektralny. Spektrograf średniej dyspersji, przyrządkowy kwarcowy, np. typu: ISP-22 lub inny o podobnej charakterystyce.

2.2.2. Układ wzbudzenia. Generator iskry wysokowoltowej, sterowanej wg schematu Rajskiego np.

typu IG-3 lub IG-2; zasilanie prądem zmiennym z sieci o napięciu 220 V.

Jako wzbudzalnik zastępczy dopuszcza się generator np. typu HFO-1 lub HFO-2.

2.2.3. Przyrząd pomiarowy. Mikrofotometr nie rejestrujący, np. typu: Schnellphotometer Zeiss'a model II, MF - 2, produkcji ZSRR lub inny.

2.2.4. Przyrząd projekcyjny. Spektroprojektor typu dowolnego.

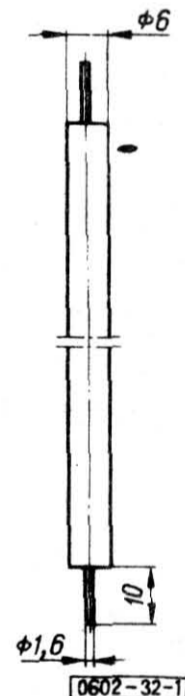
2.2.5. Urządzenia do przygotowania powierzchni próbek

- Szlifierka z papierem ściernym.
- Tokarka.

2.3. Materiały analityczne i odczynniki

2.3.1. Elektroda pomocnicza. Pręt z magnezu metalicznego (gatunek Mg I), o średnicy 6 mm z obtoczonym końcem na wysokości około 1 cm do średnicy 1,6 mm.

Schemat elektrody pomocniczej podano na rys. 1.



Rys. 1. Schemat pomocniczej elektrody magnezowej

2.3.2. Klisze fotograficzne. Płyty spektrograficzne ORWO, WU-3 "blau extrahart".

2.3.3. Odczynniki

- Metol (siarczan metylo-p-aminofenol) ch.cz.
- Hydrochinon ch.cz.
- Bromek potasowy ch.cz.
- Siarczyn sodowy bezwodny ch.cz.
- Węglan sodowy ch.cz.
- Tiosiarczyn sodowy ch.cz.
- Pirosiarczyn sodowy ch.cz.
- Alkohol etylowy ch.cz.

Zjednoczenie Urzędzeń Technologicznych TECHMA
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Urzędzeń Technologicznych TECHMA dnia 28 marca 1973 r.
jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 stycznia 1974 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 23/1973 poz. 68)

2.3.4. Materiały do wykresów analitycznych. Papier z siatką półlogarytmiczną lub milimetrową.

2.3.5. Wzorce. Wzorce spektralne stali węglowych, nisko i średniostopowych ze stopniowaną zawartością węgla i składzie chemicznym zbliżonym do badanej próbki. Do czasu ukazania się na rynku spektralnym wzorców zasadniczych dopuszcza się wzorce zastępcze tj. próbki wzorcowe stali węglowych nisko i średniostopowych ze stopniowaną zawartością węgla, oznaczoną przynajmniej trzykrotnie w trzech różnych laboratoriach metodami chemicznymi. Ponadto stale te powinny charakteryzować się równomiernym rozmieszczeniem węgla w całej objętości próbki.

2.4. Przygotowanie powierzchni elektrod do analizy

2.4.1. Przygotowanie powierzchni wzorca. Powierzchnię wzorców w miejscu iskrzenia szlifuje się przed każdą analizą przy użyciu szlifiarki z papierem ściernym o drobnym ziarnie (nr 400-450) aż do usunięcia poprzednich śladów iskrzenia. Następnie oszlifowaną powierzchnię przemywa się alkoholem etylowym lub eterem. Powierzchnia iskrzenia powinna być gładka, bez zadziorów i czysta.

2.4.2. Przygotowanie powierzchni próbki badanej stali. Do analizy powierzchnię warstwy nawęglonej oczyszcza się z sadzy, smaru itp. następnie szlifuje się papierem ściernym o drobnym ziarnie (nr 400-450), następnie przemywa alkoholem etylowym ch. cz. lub eterem. W celu oznaczania węgla na dowolnej głębokości warstwy dyfuzyjnej, odpowiednią grubość warstwy (nie mniejszą niż 0,03 mm) usuwa się za pomocą szlifiarki, tzw. magnesówki lub tokarki. Powierzchnia obtoczona powinna być gładka, bez zadziorów i czysta (gładkość: ∇ 8-9).

Gładkość eksponowanej powierzchni próbki badanej powinna być taka sama, jak odnośnej powierzchni stosowanych wzorców.

2.5. Przygotowanie aparatury

2.5.1. Przygotowanie spektrografu

a) Układ soczewek na ławie optycznej - trójso-czewkowy lub inny, zapewniający równomierne oświetlenie szczeliny spektrografu.

b) Szerokość szczeliny spektrografu - 0,01 mm.

c) Wysokość szczeliny spektrografu - około 1 mm.

2.5.2. Układ elektrod

a) Elektroda górna - elektroda pomocnicza magnezowa.

b) Elektroda dolna - próbka badana lub wzorzec.

c) Odstęp między elektrodami: 0,8 mm - dla IG-3; 1,5 mm - dla HFO-1.

Powierzchnia eksponowana próbki badanej lub wzorca (elektroda dolna) powinna być ustawiona w płaszczyźnie poziomej, zaś eksponowana powierzchnia elektrody magnezowej powinna być do tej powierzchni równoległa. Środek przerwy między elektrodami powinien znajdować się na osi optycznej spektrografu.

2.5.3. Warunki wzbudzenia dla generatora IG-3

a) układ sterowany,

b) indukcja - 0 mH,

c) pojemność - 0,02 μ F,

d) natężenie prądu - 3 A,

dla generatora HFO-1

a) układ bez sterowania,

b) indukcja - 0 mH,

c) pojemność - 12 nF,

d) napięcie - 12 kV.

2.5.4. Ekspozycja

a) przedpalanie - 30 s,

b) naświetlanie - 60 s.

2.5.5. Pomiar czasu. Czas przedpalenia i naświetlania mierzy się za pomocą czasomierza lub zegara elektronowego.

2.5.6. Spektrogramy wzorców i próbek badanych.

Na każdej kliszy fotografuje się wszystkie wzorce, które stanowią serię wzorców zasadniczych lub zastępczych oraz badane próbki stali.

Z każdego wzorca i próbki badanej wykonuje się co najmniej trzy spektrogramy.

2.5.7. Przygotowanie mikrofotometru

a) szerokość szczeliny - 0,2 mm,

b) wysokość szczeliny - około 20 mm,

c) powiększenie obrazu - 20-krotne,

d) pomiar - skala przekształconych zaczerwień, -
e) wychylenie skali - od minus do plus nieskończoności w miejscu nie naświetlonym kliszy, w pobliżu linii mierzonych.

2.6. Proces obróbki fotograficznej kliszy

2.6.1. Skład wywoływacza

Roztwór I:

a) metol - 5 g,

b) hydrochinon - 6 g,

c) siarczyn sodowy bezwodny - 40 g,

d) bromek potasowy - 2 g,

e) woda destylowana - 2500 cm³.

Roztwór II:

a) węglan sodowy - 40 g,

b) woda destylowana - 2500 cm³.

2.6.2. Skład utrwalacza

a) Tiosiarczan sodowy - 200 g.

b) Pirosiarczyn sodowy - 20 g.

c) Woda destylowana - 1000 cm³.

2.6.3. Wywoływanie. Należy odmierzyć 100 cm³ roztworu I i 100 cm³ roztworu II do kuwety, zmieszać i zanurzyć w tym roztworze kliszę fotograficzną naświetloną; temperatura wywoływacza - $18 \pm 1^\circ\text{C}$, czas wywołania - 4 min.

2.6.4. Przerwanie wywoływania. Kliszę po wywołaniu należy płukać w wodzie bieżącej przez około 15 s.

2.6.5. Utrwalanie. Kliszę po opłukaniu w wodzie bieżącej należy przenieść do kuwety z około 200 cm³ utrwalacza.

Czas utrwalania - 10 min.

2.6.6. Płukanie kliszy. Po utrwaleniu kliszę płucze się w wodzie bieżącej.

Czas płukania - 15 min.

2.6.7. Suszenie kliszy. Kliszę po płukaniu w wodzie bieżącej należy przemyć wodą destylowaną i suszyć w sposób naturalny w pomieszczeniu bez kurzu; można również suszyć kliszę w suszarce komorowej w temperaturze maksimum 35°C lub prądem ciepłego powietrza w pomieszczeniu bez kurzu.

2.7. Wyznaczanie wykresu analitycznego. Wykres analityczny wyznacza się dla każdej kliszy, stosując pomiar zaczernienia pary linii analitycznych węgla i żelaza w spektrogramach wzorców za pomocą mikrofotometru.

Fotometruje się następujące linie:

a) linia analityczna węgla - C III 229,689 nm

b) linia porównawcza żelaza - Fe II 232,739 nm

Wykres analityczny wyznacza się w układzie współrzędnych prostokątnych jako funkcję:

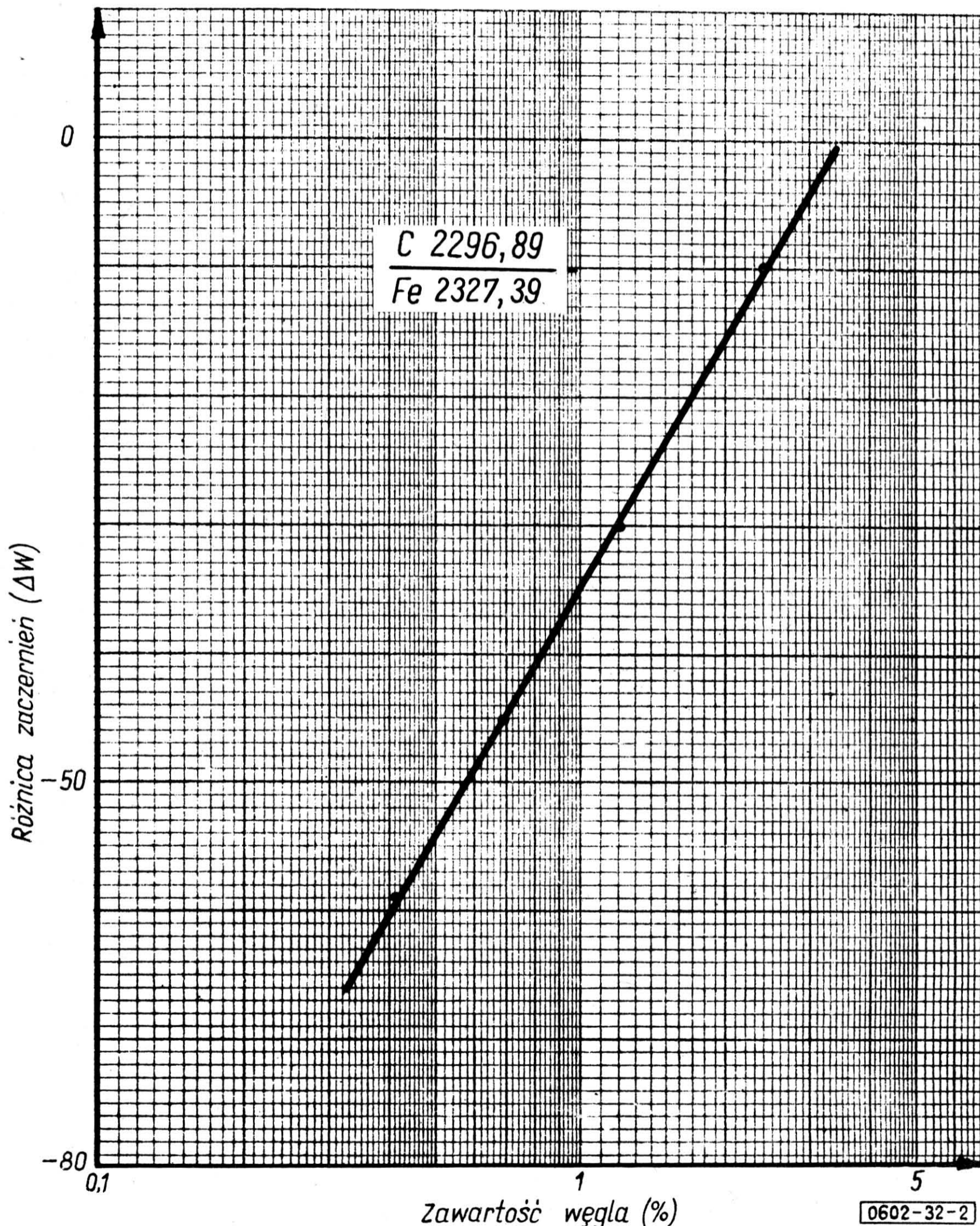
$$\Delta W = W_0 - W_z = f(1g C)$$

gdzie:

W_0 - pomiar zaczernienia linii analitycznej węgla,

W_z - pomiar zaczernienia linii porównawczej żelaza.

Przebieg wykresu analitycznego do oznaczania węgla, wyznaczony na podstawie wzorców zastępczych podano na rys. 2



Rys. 2. Przebieg wykresu analitycznego do oznaczania węgla w stalach po nawęgleniu

2.8. Wykonanie oznaczania. Po przygotowaniu aparatury wg 2.5 oraz przygotowaniu powierzchni analitycznej wzorców i próbek badanych wg 2.4 należy wykonać spektrogramy wzorców i próbek badanych stali na tej samej kliszy, w liczbie co najmniej trzy spektrogramy z każdego wzorca i z każdej próbki.

Po wykonaniu spektrogramów kliszę należy poddać procesowi obróbki fotograficznej wg 2.6.

Kliszę wysuszoną po obróbce fotochemicznej oznacza się kolejnym numerem za pomocą odpowiedniego pisaka lub atramentu, następnie przy użyciu spektroprojektora sprawdza się liczbę wykonanych spektrogramów, czystość emulsji w miejscu występowania linii analitycznych oraz zaznacza się na kliszy położenie linii analitycznej węgla C III 229,689 mm i linii porównawczej żelaza Fe II 232,739 nm.

Fotometrowanie linii spektralnych należy przeprowadzić mikrofotometrem przygotowanym wg 2.5.7.

Pomiar zaczernienia linii rozpoczyna się po upływie około 15 min od chwili zapalenia lampy mikrofotometru. W ciągu tego czasu reguluje się ostrość obrazu kliszy na ekranie mikrofotometru oraz ustawianie linii spektralnych na kliszy równoległe do szczeliny mikrofotometru. Ponieważ odległość między mierzonymi liniami jest dość znaczna, dopuszcza się mierzenie najpierw linii żelaza we wszystkich spektrogramach na kliszy, a następnie wykonanie pomiarów zaczernienia linii żelaza.

2.9. Obliczanie wyników. Po wykonaniu pomiarów i obliczeniu różnic zaczernienia linii węgla i żelaza w spektrogramach odpowiadających wzorcom, wyznacza się wykres analityczny wg 2.7. Następnie oblicza się średnie arytmetyczne różnice zaczernienia linii węgla i żelaza w spektrogramach poszczególnych próbek badanych i z wyznaczonego wykresu analitycznego odczytuje się wyniki zawartości węgla w tych próbkach.

2.10. Precyzja i dokładność metody

2.10.1. Precyzja metody. Precyzję oznaczeń węgla wyznacza się przez obliczenie średniego odchylenia względnego pojedynczego wyniku, korzystając z następujących wzorów:

a) średnie odchylenie standardowe pojedynczego wyniku s

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}$$

b) średnie względne odchylenie standardowe pojedynczego wyniku ν

$$\nu = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

w których:

x_i - wynik pojedynczego oznaczania, %,

\bar{x} - średnia arytmetyczna wyników wszystkich oznaczeń, %,

n - liczba pojedynczych oznaczeń.

Precyzję oznaczania różnych zawartości węgla w stalach opisaną metodą podano w tabl. 1.

Tablica 1. Precyzja oznaczania węgla metodą spektrograficzną

Liczba oznaczeń węgla n	Zawartość średnia, x C %	Odchylenie standardowe		Linie analityczne nm	
		s	ν	linia C	linia Fe
10	0,13	0,007	$\pm 5\%$	229,689	232,739
10	0,44	0,020	$\pm 4\%$	229,689	232,739
10	1,23	0,050	$\pm 4\%$	229,689	232,739
10	1,92	0,075	$\pm 4\%$	229,689	232,739

2.10.2. Dokładność metody, którą wyznaczono w stosunku do średniej zawartości węgla w stali oznaczonego metodą chemiczną (gazomierniczą) w trzech laboratoriach, podano w tabl. 2.

Tablica 2. Dokładność oznaczania węgla metodą spektrograficzną

Nr próbki	Średnia zawartość węgla, %		Różnica wyników %
	metoda gazomiernicza	metoda spektrograficzna	
1	0,12	0,13	+ 0,01
2	0,45	0,44	- 0,01
3	1,20	1,23	+ 0,03
4	1,85	1,92	+ 0,07
5	1,00	0,96	- 0,04
6	0,15	0,16	+ 0,01
7	0,51	0,49	- 0,02
8	1,36	1,42	+ 0,06
9	0,25	0,24	- 0,01
10	0,63	0,65	+ 0,02
11	0,85	0,82	- 0,03

Dokładność wyników oznaczania węgla metodą spektrograficzną można również obliczyć przez wyznaczenie, w %, wartości błędu systematycznego wg wzoru:

$$B = \frac{(a - \bar{x})}{a} \cdot 100$$

a - zawartość rzeczywista węgla przyjęta jako wynik średni z kilku oznaczeń węgla metodami chemicznymi i nie obciążona błędem systematycznym, %,

\bar{x} - wynik średni z kilku oznaczeń węgla metodą spektrograficzną.

Wartość błędu systematycznego dla zawartości węgla występujących w stalach nawęglonych nie powinna przekraczać 4%.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE