

Hutnictwo Żelaza i Stali	NORMA BRANŻOWA	BN-73/0602-33
	Spektralna analiza stali. Spektrograficzna metoda oznaczenia krzemu, manganu, chromu, niklu, molibdenu, miedzi i wanadu w stali nisko i średniostopowej.	Grupa katalogowa 0309

1. WSTĘP

1.1. Przedmiotem normy jest spektrograficzna metoda oznaczania zawartości krzemu, manganu, chromu, niklu, molibdenu, miedzi i wanadu w stali nisko i średniostopowej tzn. takiej w której dodatki stopowe nie przekraczają 5 %.

1.2. Zakres stosowania normy. Normę stosuje się do analizy próbek stali pobranych w czasie procesu wytapiania i odlewania, a także pobranych z wlewków, półwyrobów oraz gotowych wyrobów i obejmuje oznaczanie zawartości krzemu, manganu, chromu, niklu, molibdenu, miedzi i wanadu w stali w zakresie zawartości podanych w tabelicy 1.

Tablica 1

Pierwiastek	Zakres zawartości w %
krzem	0,1 - 2
mangan	0,1 - 2
chrom	0,05 - 2,5
nikiel	0,1 - 4
molibden	0,05 - 1,5
miedź	0,1 - 0,6
wanad	0,05 - 1

Dla stali o zawartości poszczególnych pierwiastków stopowych poniżej zakresu podanego w tabelicy 1, oznaczanie ich należy wykonać wg BN-72/0602-26.

W przypadku przeprowadzenia analizy rozjemczej, oznaczanie poszczególnych pierwiastków należy wykonać wg odpowiednich norm dotyczących analizy chemicznej /PN/.

1.3. Postać fizyczna próbki badanej. Analizie poddaje się litą próbkę stali o masie większej niż 50 g i średnicy nie mniejszej niż 6 mm.

INSTYTUT METALURGII ŻELAZA

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem nr 15/73 z dnia 28.06.73 r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności przewidzianych normą od dnia 1.I.1974 r.-

2. ZASADA OZNACZANIA

Litą próbkę stali wzbudza się w iskrze wysokonapięciowej prądu zmiennego lub łuku prądu zmiennego. Emitowana wiązka światła po rozszczepieniu przez układ optyczny spektrografu na linie spektralne, rejestrowana jest na płycie fotograficznej. Po obróbce fotochemicznej fotometruje się wybrane linie analityczne. Zawartość krzemu, manganu, chromu, niklu, molibdenu i wanadu w próbce odczytuje się z wykresu analitycznego sporządzonego na podstawie wzorców o znanym składzie chemicznym.

3. APARATURA I URZĄDZENIA

3.1. Urządzenie do pobierania próbek. Wlewniczka do pobierania próbek ciekłej stali wg PN-71/H-04004.

3.2. Urządzenia do przygotowania powierzchni próbek.

a/ Przecinarka

b/ Szlifierka talerzowa

c/ Droбноziarnista tarcza szlifierska /80/ lub droбноziarnisty papier ścierny /100/.

3.3. Urządzenie do profilowania elektrod. Tokarka lub ostrzałka do elektrod węglowych.

3.4. Układ wzbudzenia: skondensowana iskra wysokonapięciowa lub generator łuku prądu zmiennego. Zaleca się następujące typy generatorów:

generator iskry wysokonapięciowej HFO-1 produkcji NRD lub JG produkcji ZSRR,

generator łuku prądu zmiennego PS-39, DG produkcji ZSRR, DB6, ABR produkcji NRD,

GS-3 produkcji krajowej.

3.5. Wyłącznik czasowy do automatycznej regulacji czasu przedpalenia i naświetlenia.

3.6. Aparatura spektralna. Spektrograf średniej dyspersji, np. Q 24 firmy C. Zeiss Jena NRD, ISP 22-30 produkcji ZSRR lub dużej dyspersji np. PGS-2.

3.7. Przyrząd projekcyjny. Spektroprojektor typu dowolnego.

3.8. Przyrząd pomiarowy. Mikrofotometr nierejestrujący, np. mikrofotometr firmy C. Zeiss Jena lub MF-2 produkcji ZSRR.

4. MATERIAŁY ANALITYCZNE I ODCZYNNIKI

4.1. Elektroda pomocnicza. Alternatywnie w zależności od stosowanej metody.

a/ Pręt ze spektralnie czystego węgla o średnicy 5 mm zatoczony na stożek o kącie wierzchołkowym 70° .

b/ Pręt z czystej miedzi o średnicy 5 mm zatoczony na stożek o kącie wierzchołkowym 70° .

4.2. Płyty fotograficzne. Orwo Spektral blau WU-3, Extrahart lub inne o podobnej charakterystyce.

4.3. Odczynniki fotograficzne.

a/ Wywoływacz:

Roztwór I - 40 g hydrochinonu, 40 g pirosiarczynu potasowego i 8 g bromku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1l.

Roztwór II - 100 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1l.

Stosunek mieszania roztworu I i II z wodą destylowaną 1:1:10

b/ Kąpiel przerywająca:

Roztwór kwasu octowego - 10 procentowy roztwór wodny.

c/ Utrwalacz:

Utrwalacz uniwersalny, kwaśny.

4.4. Papier do wykreślania wykresów analitycznych. Papier liniowo-logarytmiczny.

5. WZORCE

Wymagania stawiane wzorcom są następujące:

a/ Skład chemiczny wzorców powinien odpowiadać składowi analizowanych próbek.

b/ Mikrostruktura wzorców powinna być jednorodna i odpowiadać analizowanym próbkom.

c/ Wymiary wzorców powinny być zbliżone do wymiarów próbek.

Zaleca się stosowanie spektralnych wzorców stali nisko i średniostopowej ze stopniowaną zawartością krzemu, manganu, chromu, niklu, miedzi i wanadu np.:

Wzorce spektrograficzne stali nisko i średniostopowej produkcji IMŻ oznaczone 51-58.

Spektrographic Standards produkcji BCS Anglia seria SS1-SS8 lub 401-410.

Własne próbki kontrolne stali nisko i średniostopowej ze stopniowaną zawartością wyżej wymienionych pierwiastków.

Ze względu na ewentualne wystąpienie wzajemnego wpływu pierwiastków oraz struktury, przebieg wykresów analitycznych dla poszczególnych pierwiastków należy sprawdzić za pomocą własnych wzorców metalurgicznych.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

W przypadku analiz próbek stali pobranych w czasie procesu wytapiania i odlewania, próbki należy pobrać i przygotować do analizy wg PN-79/H-04004.

Dla analiz kontrolnych półwyrobów i wyrobów gotowych należy stosować próbki lite o masie nie mniejszej niż 50 g i minimalnej średnicy 6 mm.

Powierzchnię analityczną próbki szlifuje się na szlifierce bezpośrednio przed wykonaniem analizy.

W przypadku analizy półwyrobów lub wyrobów gotowych należy usunąć warstwę grubości nie mniejszej niż 1 mm od strony powierzchni przeznaczanej do analizy spektralnej.

Powierzchnia analityczna nie powinna wykazywać żadnych skaz, nieciągłości, rys i innych wad, a bezpośrednio przed analizą należy ją przetrzeć tamponem zwilżonym alkoholem etylowym.

7. PRZYGOTOWANIE APARATURY

7.1. Układ wzbudzenia. Stosuje się generatory wzbudzenia iskry wysokonapięciowej jak i łuku prądu zmiennego.

a/ Wzbudzenie w iskrze wysokiego napięcia.

- Dla generatora IG-2 i IG-3 należy stosować następujące parametry:

Zasilanie pierwotnego uzwojenia transformatora 220 V układ złożony, pojemność 0,01 μ F, samoindukcja 0,01 - 0,05 mH.

Odległość pomiędzy elektrodami sterującymi 3 mm.

Odległość pomiędzy elektrodami analitycznymi 2,5 mm.

Natężenie wyładowań ustawia się w ten sposób, by w jednym półokresie następowało jedno lub dwa wyładowania.

Czas przedpalania 30 sek.

Czas naświetlania 30 sek. Czas naświetlania dobrać w zależności od czułości stosowanego materiału fotograficznego i siły światła spektrografu.

- Dla generatora iskry wysokonapięciowej typu HFO należy stosować następujące parametry:

Układ nie sterowany o napięciu 12KV, pojemności 0,06 μ F i samoindukcji 0 mH.

Odległość pomiędzy elektrodami analitycznymi 2,5 mm.

Czas przedpalania 30 sek.

Czas naświetlania 30 sek. Czas naświetlania dobrać w zależności od czułości stosowanego materiału fotograficznego i siły światła spektrografu.

b/ Wzbudzenie z łuku prądu zmiennego.

- Dla generatora DG i PS-39 należy stosować następujące parametry:

Zasilanie łuku 220 V natężenie łuku 4-5 A.

Odległość pomiędzy elektrodami sterującymi 0,7 mm.

Odległość pomiędzy elektrodami analitycznymi 1,5 - 2 mm.

Czas przedpalania 10 sek.

Czas naświetlania około 15 sek.

Czas naświetlania ustalać w zależności od czułości stosowanego materiału fotograficznego i siły światła spektrografu.

- Dla generatora DB-6 należy stosować następujące parametry:

Napięcie zasilania 220 V, natężenie łuku 4-5 A.

Odległość pomiędzy elektrodami sterującymi 0,3 mm.

Odległość pomiędzy elektrodami analitycznymi 1,5 - 2 mm.

Czas przedpalania 10 sek.

Czas naświetlania ok. 15 sek. Czas naświetlania ustalać w zależności od czułości stosowanego materiału fotograficznego i siły światła spektrografu.

U w a g a : Generator łuku zaleca się stosować do analizy składników, których stężenie nie przekracza 1 %.

7.2. Elektroda pomocnicza. Stosować elektrodę pomocniczą ze spektralnie czystego węgla lub w przypadku nie oznaczania miedzi w badanej próbce, elektrodę z czystej miedzi o średnicy \varnothing 5 lub 6 mm zatoczonej na stożek o kącie wierzchołkowym 70° . W obu przypadkach należy na nowo przygotować powierzchnię czynną elektrody przed każdym jej wykorzystaniem,

7.3. Przygotowanie spektrografu.

a/ Spektrograf średniej dyspersji pracujący w zakresie 210 - 440 nm. Oświetlenie szczeliny trój soczewkowe. Szerokość szczeliny 0,015 mm. Wysokość szczeliny przynajmniej 1 mm.

b/ Spektrograf dużej dyspersji PGS2, siatka dyfrakcyjna 651 nacięć/mm, oświetlenie szczeliny trój soczewkowe. Szerokość szczeliny 0,012 mm. Wysokość szczeliny 1 mm. Ustawienie siatki dyfrakcyjnej $\alpha = 5,60$ odpowiadającej zakresowi od 220 - 360 nm.

7.4. Mikrofotometr. Mikrofotometr nierejestrujący typu G II lub MF - 2. Powiększenie obrazu 20 x, szerokość szczeliny 0,30 mm. Wysokość szczeliny nie mniejsza niż 10 mm.

7.5. Pary linii do fotometrowania.

Tablica 2

Długość fali w nm			Wzbudzenie
Linie oznaczanych pierwiastków	Linie pierwiastka wzorca wewnętrznego "/żelazo/"	Zakres analityczny	
1	2	3	4
Si I 250,689	Fe I 250,790	0,20 - 1,50	łuk.
Si I 252,852	Fe I 253,069	0,03 - 0,50	łuk.
Si 251,612	Fe II 251,810	0,18 - 1,5	iskra łuk.
Si 288,158	Fe II 288,076	0,18 - 2,0	iskra
		0,01 - 0,5	łuk.
Mn I 280,106	Fe I 280,452	0,01 - 0,30	łuk.
Mn II 293,306	Fe I 293,691	0,1 - 1,5	iskra
	Fe I 292,069	0,2 - 1,20	łuk.
	Fe II 292,659	0,2 - 2,00	iskra
Mn 293,930	Fe I 293,691	0,1 - 2,0	iskra
	Fe II 292,659	0,2 - 2,00	iskra
Mn II 288,959	Fe II 288,370	0,5 - 2,0	iskra
Cr II 267,715	Fe II 268,475	0,10 - 1,20	łuk.
Cr II 267,715	Fe II 288,076	0,10 - 2,0	iskra
Cr II 286,257	Fe II 288,076	0,20 - 4,00	iskra
Cr II 283,047	Fe II 283,157	0,5 - 5,00	iskra
Cr I 357,869	Fe I 358,699	0,05 - 2,5	iskra
Mo I 317,035	Fe I 317,802	0,01 - 0,30	łuk.
Mo II 281,615	Fe II 282,863	0,1 - 1,50	iskra
Mo II 277,540	Fe II 277,930	0,1 - 1,50	iskra

c.d. tablicy 2

1	2	3	4
Ni I 341,477	Fe I 341,553	0,01 - 0,50	łuk.
Ni I 305,082	Fe I 305,526	0,05 - 1,20	łuk.
Ni I 341,477	Fe I 339,934	0,20 - 4,0	iskra
Cu 327,396	Fe I 328,676	0,04 - 0,80	iskra
V II 311,071	Fe 306,223	0,05 - 1,50	iskra
V II 311,071	Fe I 287,234	0,2 - 1,50	iskra

8. WYKONANIE OZNACZANIA

Po przygotowaniu aparatury zgodnie z punktem 7 oraz przygotowaniu powierzchni analitycznej próbki według punktu 6, należy założyć płytę fotograficzną do kasety spektrograficznej. Analizowaną próbkę lub wzorzec oraz elektrodę pomocniczą należy zamocować w statywie spektrografu i nastawić za pomocą szablonu lub systemu projekcyjnego 2,5 mm między - elektrodową przerwą analityczną. Po ustawieniu elektrod w osi optycznej spektrografu wzbudzać próbkę załączając generator iskry lub łuku poprzez wyłącznik zegarowy na ustalony okres przedpalania oraz naświetlania. Naświetlać płytę fotograficzną trzykrotnie kolejno widmem każdego wzorca oraz analizowanej próbki.

Po wykonaniu spektrogramów poddać płytę procesowi obróbki fotograficznej przy czym temperatura kąpieli fotograficznej wynosząca 19°C winna być stała w granicach $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Podczas procesu fotograficznego płyta powinna być natychmiast zanurzona całkowicie w roztworach. Dla równomiernego mieszania roztworu wywoływacza należy kuwetę jednostajnie kołysać. Po 2 minutach przerwać proces wywoływania przez natychmiastowe i intensywne płukanie wodą lub w kąpieli przerywającej. Obraz widma utrwalać w utrwalaczu przez okres ok. 5 minut po czym płukać w strumieniu wody bieżącej i wysuszyć.

Podczas suszenia płyty zwracać baczną uwagę na to, by powietrze w pomieszczeniu było wolne od pyłu.

Fotometrowanie linii spektralnych przeprowadza się za pomocą mikrofotometru, który przygotowuje się jak podano w p.7. Na skali P, W lub S odczytać zaczerńnienia pary linii analitycznych. Pomiar zaczerńnienia linii rozpocząć po upływie około 15 min. od chwili zapalenia żarówki mikrofotometru. W ciągu tego czasu reguluje się ostrość obrazu kliszy na ekranie mikrofotometru oraz ustawienie linii spektralnych na płycie fotograficznej równoległe do szczeliny mikrofotometru.

W zarejestrowanym na kliszy fotograficznej widmie wzorców należy zmierzyć zaczerńnienia odpowiednich par linii oznaczanych pierwiastków. Dla każdej pary linii analitycznych obliczyć różnicę zaczerńnień ΔS między zaczerńnieniem linii analitycznej, a zaczerńnieniem linii wzorca wewnętrznego "/żelazo/. Na podstawie składu chemicznego wzorców oraz oznaczonych dla nich średnich różnic zaczerńnień wykreślić wykres analityczny w układzie $\Delta S/\lg C$ w którym:

- C - procentowe stężenie pierwiastka we wzorcu
 ΔS - odpowiadająca jej średnia różnica zaczerńnień pary linii

Ze względu na możliwość występowania różnic strukturalnych pomiędzy wzorcami stosowanymi a próbką analizowaną oraz ewentualne oddziaływanie wzajemnego wpływu pierwiastków przebieg wykresów analitycznych należy sprawdzić za pomocą własnych próbek kontrolnych.

9. OBLICZANIE WYNIKÓW

Po wykonaniu pomiarów oblicza się różnice zaczernienia linii analitycznej i żelaza w spektrogramach odpowiadających wzorcom i analizowanym próbkom oraz wyznacza się wykres analityczny według sposobu podanego w p-cie 8.

Zawartość procentową badanego pierwiastka odczytuje się z wykresu analitycznego. W przypadku gdy obliczone różnice zaczernień dla trzech oznaczeń tej samej próbki: ΔS_1 , ΔS_2 i ΔS_3 , różnią się od siebie mniej niż o 3 jednostki między wartością najwyższą i najniższą, należy obliczyć średnią różnicę zaczernień.

Jeżeli jedna z wartości ΔS odbiega znacznie od dwóch pozostałych np. ΔS_1 od ΔS_2 i ΔS_3 , należy zbadać przy pomocy testu Q Dixona istotność wartości odbiegającej, to znaczy stwierdzić czy należy do badanej zbiorowości czy nie. Testową wartość Q wyznacza się obliczając stosunek różnicy między wynikiem odbiegającym i najbliższym wynikiem sąsiednim do rozstępu wyników /różnicy między wynikiem najwyższym i najniższym/. Uzyskaną wartość należy porównać z wartościami krytycznymi testu /Q/ podanymi w tabl. 3 dla prawdopodobieństwa 0,90. Jeżeli obliczona wartość jest większa od wartości krytycznej testu /Q/ dla trzech pomiarów, to wynik odbiegający należy odrzucić, a wartość ΔS obliczyć jako średnią arytmetyczną dwóch pozostałych. Jeżeli natomiast obliczona wartość jest mniejsza od wartości krytycznej testu /Q/ dla trzech pomiarów wynik odbiegający należy do badanej zbiorowości i średnią różnicę zaczernień ΔS należy obliczyć jako średnią arytmetyczną wszystkich trzech wyników pomiaru.

Tablica 3

Wartości krytyczne testu Dixona

Liczba pomiarów n	3	4	5	6	7
Q 0,90	0,886	0,679	0,557	0,482	0,434

10. DOKŁADNOŚĆ OZNACZAŃ I POWTARZALNOŚĆ WYNIKÓW

Dopuszczalne różnice pomiędzy wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać:

Tablica 4

Pierwiastek	Zakres w %	Dopuszczalna różnica	Dane informacyjne	
			Średnia zawartość poszczególnych pierwiastków, %	Odchylenie standardowe ^x /S, %
1	2	3	4	5
Si	0,10-0,20 pow.0,20-0,50 pow.0,50-1,00 powyżej 1,00	0,026 0,035 0,05 0,10	0,48	0,014
Mn	0,10-0,50 pow.0,50-1,00 pow.1,00-2,50	0,03 0,04 0,06	0,56	0,017

1	3	3	4	5
Cr	0,05-0,20 pow.0,20-0,50 pow.0,50-1,00 pow.1,00-2,50	0,005 0,03 0,04 0,06	0,88	0,026
Ni	0,10-0,50 pow.0,50-1,00 pow.1,00-4,00	0,03 0,04 0,06	0,52	0,016
Mo	0,05-0,20 pow.0,20-0,50 pow.0,50-1,00 powyżej 1,00	0,005 0,03 0,04 0,06	0,36	0,011
Cu	0,10-0,50 powyżej 0,50	0,03 0,04	0,46	0,014
V	0,05 - 0,20 pow.0,20-0,50 pow.0,50-1,0	0,005 0,04 0,06	0,67	0,019

x/ Odchylenie standardowe obliczono dla 15 równoległych oznaczeń według wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n /x_i - \bar{x}/^2}{n-1}}$$

gdzie: X_1 - pojedynczy pomiar
 \bar{X} - średnia wszystkich pomiarów
 n - ilość pomiarów.

- K O N I E C -

Informacje dodatkowe

1. Instytucja opracowująca normę: IMŻ, Gliwice

2. Normy związane:

- PN-79/H-04004 - Sprawdzanie składu chemicznego stali i staliwa. Pobieranie i przygotowanie próbek do analizy wytopowej.
 BN-73/0602-31 - Analiza spektralna stali. Praktyczne wskazówki stosowania spektrografii.
 BN-72/0602-26 - Spektralna analiza stali węglowych. Spektrograficzna metoda oznaczania pierwiastków towarzyszących: krzemu, manganu, chromu, niklu i miedzi.