

Hutnictwo Żelaza i Stali	NORMA BRANŻOWA	BN-74/0602-38
	SPEKTRALNA ANALIZA STALI WĘGLOWYCH I NISKOSTO- POWYCH, SPEKTROGRAFICZNA METODA OZNACZANIA BORU.	Gr.kat. III 09

## 1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Norma obejmuje oznaczanie zawartości boru w stalach węglowych i niskostopowych w zakresie zawartości od 0,001 do 0,01%.

1.2. Postać próbki badanej. Zawartość boru oznacza się w litej próbce stali o masie większej niż 50 g i średnicy nie mniejszej niż 6 mm.

## 2. ZASADA OZNACZANIA

Litą próbkę stali wzbudza się w łuku prądu zmiennego. Emitowana wiązka światła, rozszczepiona w układzie optycznym spektrografu na linie spektralne, rejestrowana jest na płycie fotograficznej. Po obróbce fotochemicznej płyty fotograficznej, fotometruje się wybrane linie analityczne.

Zawartość boru w próbce odczytuje się z wykresu analitycznego sporządzonego na podstawie próbek wzorcowych o znanej zawartości boru.

## 3. URZĄDZENIA I APARATURA

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

3.2. Urządzenia do przygotowania powierzchni próbek.

a/ Przecinarka

b/ Pozioma szlifierka talerzowa

3.3. Urządzenie do profilowania elektrod. Tokarka stożowa.

3.4. Układ wzbudzenia

a/ Łuk prądu zmiennego typu ABR- lub UBJ firmy C. Zeiss, Jena, NRD.

b/ Wyłącznik czasowy do automatycznego odmierzenia czasu przedpalenia i naświetlenia.

3.5. Aparatura spektralna

a/ Spektrograf kwarcowy o dyspersji nie mniejszej niż 0,4 nm np. PGS-2 firmy C. Zeiss, Jena, NRD z siatką dyfrakcyjną 651 nacięć na nm oraz kątem blasku w zakresie 300 nm przy wykorzystaniu podwójnego biegu promieni.

b/ Spektrografy przykmatyczne np. Qu 24 firmy C. Zeiss, Jena, NRD lub ISP produkcji radzieckiej o dyspersji nie mniejszej niż 0,8 nm w zakresie 250 nm do oznaczeń zawartości boru powyżej 0,005%.

### INSTYTUT METALURGII ŻELAZA

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem Nr 35/74 z dnia 29.X.1974 jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia

1.01.1975 r.

- c/ Trójstopniowy osłabiacz platynowy o przepuszczalności światła 10%, 50% i 100%.
- 3.6. Przyrząd projekcyjny. Spektroprojektor typu dowolnego.
- 3.7. Przyrząd pomiarowy. Mikrofotometr nierejestrujący np. mikrofotometr G II firmy C. Zeiss, Jena, NRD lub MF-2 prod. ZSRR.
- 3.8. Urządzenie do obliczenia funkcji spektralnych. Suwak nomograficzny "Respektra" lub inny.

#### 4. MATERIAŁY ANALITYCZNE I ODCZYNNIKI

- 4.1. Materiały ściernie. Droбноziarniste tarcze szlifierskie lub droбноziarnisty papier ścierny.
- 4.2. Elektroda pomocnicza. Pręt aluminiowy o średnicy 5 mm o zakończeniu półkulistym.
- 4.3. Płyty fotograficzne. ORWO Spektral Blau WU-2, Hart lub o podobnych parametrach.
- 4.4. Odczynniki fotograficzne.
- a/ Wywoływacz:
- Roztwór I - 40 g hydrochinomu, 40 g pirosiarczynu potasowego i 8 g bromku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1 l.
- Roztwór II - 100 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1 l.
- Bezpośrednio przed wywoływaniem roztwory I i II mieszać z wodą destylowaną w stosunku 1 : 1 : 10.
- b/ Kąpiel przerywająca:
- Roztwór kwasu octowego - 3 procentowy roztwór wodny.
- c/ Utrwalacz:
- Utrwalacz uniwersalny, kwaśny.
- 4.5. Papier do sperszadzenia wykresów analitycznych. Papier o skali liniowo-logarytmicznej.

#### 5. WZORCE

Spektralne wzorce stali węglowej i niskostopowej ze stopniowaną zawartością boru o składowanie chemicznym zbliżonym do badanej próbki np. "Spectrographic Standards" produkcji BCS - Anglia, seria SS56 do SS60 lub własne, kontrolne metalurgiczne próbki ze stopniowaną zawartością boru, analizowane co najmniej trzykrotnie dwoma metodami.

#### 6. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

W przypadku analiz próbek stali pobranych w czasie procesu wytapiania i odlewania, należy pobrać i przygotować do analizy wg PN-71/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 i wyrobów gotowych należy usunąć warstwę grubości nie mniejszej niż 1 mm od strony powierzchni przeznaczoną do analizy spektralnej oraz oczyścić z warstwy tlenkowej miejsce kontaktu próbki ze stolikiem lub uchwytem.

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

Aparaturę przygotować według parametrów podanych w poniższej tabelicy :

Tablica 1

## Warunki analityczne

Aparatura i oznaczenia	Spektrograf o dyspersji rzędu 0,4 nm/mm typu PGS-2	Spektrograf średniej dyspersji
1	2	3
Oświetlenie szczeliny	trójsozawkowe	
Przesłona przed drugą soczewką	∅ 15 mm	
Szerokość szczeliny	0,012 mm	0,010 mm
Wysokość szczeliny	1 mm	
Ustawienie pionu szczeliny	$\varphi = 5,20$	-
Ustawienie siatki dyfrakcyjnej	$\alpha = -6,35$	-
Bieg promieni	podwójny	-
Płyta fotograficzna	ORWO Spectral Blau, Hart WU-2 . 9 x 24 cm lub 9 x 12 cm	
Elektroda pomocnicza	Pręt aluminiowy o średnicy 5 mm o zakończeniu półkolistym	
Elektroda badana	Próbka lita o gładkiej szlifowanej powierzchni	
Odległość elektrod	2,5 mm	
Wzbudzenie widma	Generator łuku prądu zmiennego ABR3 220 V, 10 A	
Czas naświetlenia	Łuk przerywany 1/2 - 30 imp/min., razem 164 łącznie czas naświetlenia 41 sek.	
Proces fotograficzny	Wywoływacz dwuskładnikowy przygotowany wg punktu 4.3. czas wywoływania około 2,5 min. co odpowiada stosunkowi natężeń lin B. 249,6 nm/Fe 249,7 nm przy zawartości 0,008% B $S_B - S_{Fe} = 0,60 - 0,45 = + 0,15 \Delta S$ Temperatura kąpielii fotograficznej 19°C ± 0,5. Po przemyciu wodą lub 3% roztworem kwasu octowego płytę utrwalić a następnie starannie wypłukać w bieżącej wodzie i wysuszyć.	
Mikrofotometr	G II lub MF 2	
Powiększenie obrazu	20 x	
Szerokość szczeliny mikrofotometru	0,30 mm	
Wysokość szczeliny mikrofotometru	10 mm	
Skala odczytów wychyleń galwanometru	S.P lub W w zależności od stosowanego sposobu obliczenia	
Pary linii do fotometrowania	1/ B-244,67 nm Fe 249,32 nm lub 2/ B 249,67 nm Fe 249,69 nm	



8. WYKONANIE OZNACZENIA

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 wsteczek oraz elektrodę pomocniczą zamocować w statywie spektrografu i nastawić za pomocą szablonu lub systemu projekcyjnego 2,5 mm między elektrodową przerwę analityczną. Po ustawieniu elektrod w osi optycznej spektrografu wzbudzać próbkę załączając generator łuku poprzez wyłącznik czasowy na ustalony okres przerywanego naświetlania. Naświetlać płytę fotograficzną trzykrotnie kolejno widmem każdego wzorca oraz analizowanej próbki.

Po wykonaniu spektrogramów poddać płytę procesowi obróbki fotograficznej przy czym temperatura kąpeli 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 wywoławcza należy kuwetę jednostajnie kołysać. Po 2,5 minutach, przerwać proces wywoławania przez natychmiastowe i intensywne płukanie wodą lub w kąpeli 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.

Fotometriowanie linii spektralnych przeprowadza się za pomocą mikrofotometru, który przygotowuje się jak podano w p. 7. Pomiar zaczerwienia linii rozpocząć po upływie około 15 min. od chwili zapalenia żarówki mikrofotometru. W ciągu tego czasu reguluje się ostrość obrazu płyty na ekranie mikrofotometru oraz ustawienia linii spektralnych równoległe do szczeliny mikrofotometru.

Na skali P, W lub S odczytać zaczerwienia pary linii B 244,67-Fe 249,32 nm lub B 249,7 - Fe 249,69 nm. Następnie obliczyć dla pary linii analitycznej różnicę log. zaczerwień  $\Delta S$  między zaczerwieniem linii boru, a zaczerwieniem linii wzorca wewnętrznego żelaza. Na podstawie składu chemicznego wzorców oraz oznaczonych dla nich na podstawie fotometrycznych pól analitycznych średnich różnic log. zaczerwień ustalić wykres analityczny w układzie  $\Delta S/\lg C$  w którym:

C - procentowe stężenie pierwiastka we wzorcu

S - odpowiadająca jej średnia różnica log. zaczerwień 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 log. zaczerwień 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 log. zaczerwień dla trzech oznaczeń, tej samej próbki  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$  i  $\Delta S_3$  różnią się między wartością najwyższą i najniższą mniej niż o 3 jednostki należy obliczyć średnią różnicę zaczerwień.

Jeżeli jedna z wartości  $\Delta S$  odbiega znacznie od dwóch pozostałych np.  $\Delta S_1$  od  $\Delta S_2$  i  $\Delta S_3$ , należy zbadać przy pomocy testu Dixona istotność wartości odbiegającej, to znaczy stwierdzić, czy należy do zbiorowości czy nie. Testową wartość Q wyznacza się obliczając stosunek różnicy między wynikiem odbiegającym i najbliższym wynikiem sąsiadnym do rozstępu wyników /różnicy między wynikiem najwyższym i najniższym/. Uzyskaną wartość należy porównać z wartościami krytycznymi testu /Q/ podanymi w tabelicy 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  $\Delta S$  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 zaszernień  $\Delta S$  należy obliczyć jako średnią arytmetyczną wszystkich trzech wyników pomiaru.

Tablica 2

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

### 10. DOKŁADNOŚĆ OZNACZAŃ

Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać:

powyżej 0,001 do 0,005% B - 0,00005

powyżej 0,005 do 0,01% B - 0,0005

KONIEC

ZAŁĄCZNIK 1 do BN-74/0602-38

#### Zastosowanie poprawki na tło

W niektórych przypadkach określanie małych zawartości boru przy zastosowaniu spektrografów o mniejszej sile światła można napotykać na pewne trudności, ze względu na powstające zbyt silne tło płyty fotograficznej. Zastosowanie tzw. poprawki na tło dla linii boru umożliwia wtedy oznaczanie zawartości boru w zakresie objętym normą.

Przy obliczaniu poprawki na tło należy posługiwać się natężeniami, a nie zaszernieniami, które ze względu na charakterystykę płyt fotograficznych nie są wielkościami addytywnymi. Przejście z wartości zaszernień S na natężenie Y odbywa się przez krzywą cechowania emulsji fotograficznej.

Ponieważ zwykle zaszernienie tła leży poniżej zakresu normalnych wartości, poza prostoliniowym odcinkiem krzywej, dogodnie jest prowadzić obliczenia posługując się matematycznie przekształconymi zaszernieniami, tzw. funkcją Kaisera K. przy zastosowaniu suwaka nomogramicznego lub ich szczególnymi przypadkami, funkcjami Seidla  $\frac{S+W}{2} = P$ . W obu przypadkach wykreśla się krzywą cechowania emulsji fotograficznej lub oblicza się jej kąt nachylenia, stosując kilkustopniowy eszabiacz przepuszczalności promieniowania spektralnego.

Wykreślona w układzie tych wartości krzywa cechowania emulsji fotograficznej jest prostą prawie w całym zakresie małych zawartości zaszernień.

Sposób i liczbowe przykłady obliczenia poprawki na tło podano w normie branżowej BN-73/0602-37, pt. "Spektralna analiza stali węglowych i niskostopowych. Spektrograficzna metoda oznaczania cyrkonu".

INFORMACJE DODATKOWE DO BN-74/0602-381. Instytucja opracowująca projekt normy

- Instytut Metalurgii Żelaza - Gliwice

2. Normy związane

- BN-72/0602-31 - Analiza spektralna stali. Praktyczne wskazówki stosowania spektrografii
- PH-71/E-04004 - Analiza chemiczna stali i staliwa. Pobieranie próbek do analizy wytopowej
- BN-73/0602-34 - Analiza spektralna stali. Zasady obróbki płyt fotograficznych stosowanych w spektrograficznej analizie hutniczej
- BN-74/0602-37 - Spektralna analiza stali węglowych i niskostopowych. Spektrograficzna metoda oznaczania cyrkonu.

3. Autorzy projektu normy:

mgr inż. Jan Goryczka  
doc.dr Jerzy Jurezyk