

HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	N O R M A    B R A N Ż O W A	BN-76/0602-41
	Spektralna analiza stali i stali węglowych i niskostopowych.	
	SPEKTROGRAFICZNA METODA OZNACZANIA TYTANU	Grupa kat. III 09

## 1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie tytanu w stalach węglowych i niskostopowych w zakresie zawartości od 0,01 % do 0,2 % Ti.

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

## 2. ZASADA OZNACZANIA

Litą próbkę stali wzbudza się w łuku prądu zmiennego lub w iskrze wysokonapięciowej. Emitowana wiązka światła, rozszczepiona w układzie optycznym spektrografu na linie spektralne, rejestrowana jest na płycie fotograficznej. Po obróbce płyty fotograficznej, fotometruje się wybrane linie analityczne. Zawartość tytanu w próbce odczytuje się z wykresu analitycznego sporządzonego na podstawie próbek wzorcowych o znanej zawartości tytanu.

## 3. URZĄDZENIA I APARATURA

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

3.2. Urządzenia do przygotowania powierzchni analitycznej próbek

a/ przecinarka

b/ szlifierka talerzowa

c/ drobnoziarniste tarcze szlifierskie lub drobnoziarnisty papier ścierny o ziarnistości 60.

3.3. Urządzenie do profilowania elektrod. Tokarka stołowa.

3.4. Układ wzbudzenia

a/ Łuk prądu zmiennego np. generator UBI, ABR-3, DB-6, f-my C. Zeiss Jena NRD  
lub

Iskra wysokonapięciowa np. generator HFO, HFI lub inny.

b/ Wylącznik czasowy do automatycznego odmierzenia czasu naświetlania.

3.5. Aparatura spektralna. Spektrograf kwarcowy średniej lub dużej dyspersji np. PGS-2 f-my C. Zeiss Jena z siatką dyfrakcyjną 651 nacięć/mm oraz kątem blasku w zakresie 300 nm, lub Q 24.

3.6. Przyrząd projekcyjny: Spektroprojektor typu dowolnego.

3.7. Przyrząd pomiarowy: Mikrofotometr nierejestrujący np. mikrofotometr G II f-my C. Zeiss Jena NRD lub MF-2 produkcji ZSRR.

### INSTYTUT METALURGII ŻELAZA

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem Nr 41/76 z dnia  
2. XI. 76 jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą  
od dnia 1. 4. 77 r.

#### 4. MATERIAŁ ANALITYCZNY I ODCZYNNIKI

4.1. Elektroda pomocnicza. Pręt ze spektralnie czystego węgla o średnicy  $\emptyset$  5 mm zatoczony na stożek o kącie wierzchołkowym  $70^{\circ}$ .

4.2. Płyty fotograficzne. ORWO Spektralblau, WU-3, Extrahart.

4.3. Odczynniki fotograficzne.

a/ Wywoływacz:

Roztwór I - 40 g hydrohinonu,  
40 g pirosiarczynu potasowego  
8 g bromku potasu

rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości  $1 \text{ dm}^3$ .

Roztwór II - 100 g wodorotlenku potasowego

rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości  $1 \text{ dm}^3$ .

b/ Kąpiel przerywająca: 3 % roztwór kwasu octowego

c/ Utrwalacz uniwersalny, kwaśny

4.4. Papier do sporządzania wykresów analitycznych. Papier o skali liniowologarytmicznej.

#### 5. WZORCE

Spektralne wzorce stali węglowej i niskostopowej ze stopniowaną zawartością tytanu o składzie chemicznym zbliżonym do badanej próbki np. "Spektrografic Standards" produkcji BCS-Anglia, seria SS 50 do 55 oraz ČKD 162 A - 171 A, lub własne, kontrolne metalurgiczne próbki ze stopniowaną zawartością tytanu, analizowane co najmniej trzykrotnie dwoma metodami.

#### 6. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

W przypadku analiz próbek pobranych w czasie procesu wytapiania i odlewania, należy je pobrać i przygotować do analizy wg PN-71/H-04004.

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

Powierzchnie analityczne 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 przeznaczoną do analizy oraz oczyścić z warstwy tlenkowej miejsce kontaktu ze stolikiem lub uchytu.

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

#### 7. PRZYGOTOWANIE APARATURY

Aparaturę przygotować według parametrów podanych w tabl. 1.

Tablica 1  
Warunki analityczne

Aparatura i czynności	Spektrograf	
	PGS-2	Q 24
Oświetlenie szczeliny spektrografu	Trójsoczewkowe	
Przesłona przed drugą soczewką	$\phi$ 15 mm	
Szerokość szczeliny spektrografu	0,010 mm	0,015 mm
Wysokość szczeliny spektrografu	1 mm	
Ustawienie pionu szczeliny spektrografu	$\varphi - 5,20$	-
Ustawienie siatki dyfrakcyjnej	$\mathcal{L} = 5,90$	-
Przysłona obiektywu	blenda przed siatką dyfrakcyjną 70 x 50 mm	1 : 15
Płyta fotograficzna	ORWO Spektralblau 9 x 24 cm Extrahart WU-3	
Elektroda analityczna	Próbka lita o gładkiej szlifowanej powierzchni, o masie nie mniejszej niż 50 g i średnicy $\phi$ 6 mm	
Elektroda pomocnicza	Pręt ze spektralnie czystego węgla o średnicy $\phi$ 5 mm zakończony stożkiem o kącie wierzchołkowym $70^\circ$	
Odległość elektrod	2,5 mm	
Wzbudzenie widm	a/ łuk prądu zmiennego o natężeniu 5A np. ABR-3, DB6; b/ iskra niskowoltowa np. UBJ U - 220/330 V C - 20 F L - 0 H R - 0,5 $\Omega$ J - 8 A elektroda pomocnicza spolaryzowana ujemnie czas zapłonu - 0 okresu faza zapłonu - II/70° c/ iskra wysokonapięciowa HFO-1 U - 220/12000 V C - 6000 pF L - 0 H bez sterowania HFI-1 U - 220/12000 V C - 6000 pF L - 0 H R - 1,6 oma V - 200 Hz	
Przediskrzenie	30 s w przypadku wzbudzenia łukowego przedpalenia się nie stosuje	
Naświetlanie	Wzbudzenie łukowe : 20 s iskrowe : 30 s	
Proces fotograficzny	Wywoływacz dwuskładnikowy przygotowany wg pkt 4.3. Temperatura kąpielii fotograficznej: $19^\circ \pm 0,5^\circ\text{C}$ Czas wywoływania ok. 2,5 min Po przemyciu wodą lub 3 % roztworem kwasu octowego płytę utwalić, a następnie starannie wypłukać w bieżącej wodzie i wysuszyć	

cd. tabl.

Aparatura i czynności	Spektrograf	
	PGS-2	Q 24
Mikrofotometr	G II lub MF II	
Powiększenie obrazu mikrofotometru	20x	
Szerokość szczeliny mikrofotometru	0,20 mm	0,30 mm -
Wysokość szczeliny mikrofotometru	10 mm	
Skala odczytu wychyleń galwanometru	P od - do +	
Pary linii do fotometrowania	Wzbudzenie łukowe: Ti 324,199 nm - Fe 324,648 nm Wzbudzenie iskrowe: Ti 337,28 nm - Fe 328,676 nm Ti 334,94 nm - Fe 325,99 nm Fe - 340,74 nm	

#### 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 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 lub iskry poprzez wyłącznik zegarowy na określony czas naświetlania. Naświetlić płytę fotograficzną trzykrotnie kolejno widmem każdego wzorca oraz analizowanej próbki.

Po wykonaniu spektrogramów poddać płytę procesowi obróbki fotograficznej przy czym temperatura kąpeli 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 kąpeli fotograficznej. W celu równomiernego mieszania roztworu wywoływacza nad powierzchnią płyty fotograficznej, należy kufkę jednostajnie kołysać. Po 2,5 min przerwać proces wywoływania przez natychmiastowe i intensywne płukanie wodą lub kąpeli przerywającej. Obraz utrwalac przez okres ok. 5 min przy czym płukać w strumieniu bieżącej wody 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. Pomiar zaczernienia linii spektralnych rozpocząć po upływie ok. 15 min od chwili zapalenia żarówki mikrofotometru. W ciągu tego czasu reguluje się ostrość obrazu płyty na ekranie mikrofotometru oraz ustawienie linii spektralnych równoległe do szczeliny mikrofotometru.

Na skali "P" odczytać zaczernienie wybranych, w zależności od stosowanego wzbudzenia par linii analitycznych tytanu i żelaza. Następnie obliczyć dla danej pary linii analitycznej różnicę zaczernień między zaczernieniem linii tytanu, a zaczernieniem linii wzorca wewnętrznego żelaza. Na podstawie składu chemicznego wzorców oraz ustalonych dla nich średnich różnic zaczernień wykreślić wykres analityczny w układzie  $\Delta S/\lg C$  w którym

C - procentowe stężenie pierwiastka we wzorcu

S - odpowiadająca jej średnia różnica zaczernień pary linii.

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

### 9. OBLICZANIE WYNIKÓW

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

Zawartość procentową badanego pierwiastka odczytuje się z wykresu analitycznego. W przypadku gdy obliczone różnice zaczerpień 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 zaczerpień.

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 zbioru 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. 2 dla prawdopodobieństwa 0,90. Jeżeli obliczona wartość jest większa od wartości krytycznej testu  $|Q|$  dla trzech pomiarów, to wynik odbiegający należy odrzucać, 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 zaczerpień  $\Delta S$  należy obliczyć jako średnią arytmetyczną wszystkich trzech wyników pomiaru.

Tablica 2

Wartość krytyczna 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 OZNACZANIA

Różnice pomiędzy wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać:

od 0,01 do 0,05 % Ti - 0,001  
powyżej 0,05 do 0,2 % Ti - 0,002

K O N I E C

### INFORMACJE DODATKOWE do BN-76/0602-41

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Metalurgii Żelaza Gliwice, ul. K.Miarki 12/14

2. Normy związane

PN-71/H-04004 - Analiza chemiczna stali i staliwa. Pobieranie i przygotowanie próbek do analizy wytopowej.

BN-72/0602-31 - Analiza spektralna stali.

Praktyczne wskazówki stosowania spektrografii.

3. Autorzy projektu normy - mgr inż. J.Goryczka, doc.dr inż. J.Jurczyk