

HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	N O R M A B R A N Ź O W A	BN-77/0602-43
	Analiza spektralna stali	
	RENTGENOSPEKTROMETRYCZNA METODA OZNACZANIA NIOBU W STALI NISKOSTOPOWEJ	Gr.kat. III 09

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest rentgenospektralna fluorescencyjna metoda oznaczania koncentracji niobu w stali węglowej i niskostopowej.

1.2. Zakres stosowania normy. Normę stosuje się do analizy próbek stali pobranej w czasie procesu stalowniczego, a także pobranych z wlewków, półwyrobów oraz gotowych wyrobów w postaci wycinków lub wiórów. Norma obejmuje oznaczania zawartości niobu w stali niskostopowej w zakresie zawartości od 0,005 do 0,2 % Nb.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Postać fizyczna próbki badanej. Analizie poddaje się litą próbkę stali o średnicy nie mniejszej niż 20 mm. Wysokość próbki nie powinna przekraczać 30 mm, a w przypadku blachy jej grubość nie powinna być mniejsza od 0,1 mm, np. prowadząc badania gotowych wyrobów. Podaną metodą oznacza się Nb w warstwie powierzchniowej próbek, dlatego próbki powinny być możliwie płaskie i gładkie. Grubość warstwy materiału, z której otrzymuje się analizowane promieniowanie NbK α w przypadku stali węglowych i niskostopowych, wynosi około 100 mikrometrów.

2.2. Zasada oznaczania. Próbkę stali wzbudza się do emisji rentgenowskiego promieniowania fluorescencyjnego poddając ją działaniu promieniowania otrzymywanego z lampy rentgenowskiej. Emitowane z próbki promieniowanie zostaje rozszczepione w układzie optycznym spektrometru, przy czym wiązka charakterystycznego promieniowania odpowiadająca dubletowi linii spektralnych niobu NbK α 1,2 zostaje wydzielona i zarejestrowana w detektorze.

Natężenie linii analizowanej, będące miarą koncentracji niobu mierzy układ elektroniczny i podaje w postaci cyfrowej. Zawartość procentową Nb w stali wyznacza się z wykresu, tablic lub oblicza z równania regresyjnego.

Instytut Metalurgii Żelaza

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem nr 8/77 z dnia 16.02.77 jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia

1.07.1977 r.

3. URZĄDZENIA I APARATURA

3.1. Urządzenia 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 /najkorzystniej ze ściernicą korundową o średnicy 200 mm i granulacji 60 lub 80 mesh/.

3.3. Spektrometr rentgenowski fluorescencyjny. Dopuszcza się zarówno spektrometry rentgenowskie sekwencyjne jak i spektrometry wielokanałowe zaopatrzone w monochromator z układem optycznym odpowiadającym linii $NbK\alpha$.

3.4. Urządzenia dodatkowe do przetapiania próbek wiórowych. Piec indukcyjny argonowy wysokiej częstotliwości z urządzeniem do odśrodkowego odlewania krążków.

4. MATERIAŁY POMOCNICZE - ODCZYNNIKI

4.1. Tarcze ścierne do przycinarki z elektrokorundu odpowiednio dostosowane.

4.2. Tarcze szlifierskie - ścierne Nr 60.

4.3. Mieszanina gazów Argon + 10 % metanu - do liczników proporcjonalnych przepływowych.

4.4. Rozpuszczalniki - benzyna, benzen, alkohol etylowy do odczyszczania powierzchni próbek.

4.5. Materiały dodatkowe do próbek wiórowych. Tygle cyrkonowe lub korundowe do przetapiania próbek w postaci wiórów, granulek i kawałków.

Argon czystości minimum 99,9 % stosowany jako atmosfera ochronna przy przetapianiu próbek.

5. WZORCE SPEKTRALNE I SPEKTRALNE PRÓBKI KONTROLNE

5.1. Wzorce spektralne. Stosuje się wzorce spektralne lite stali węglowych i niskostopowych ze stopniowaną zawartością niobu o składzie chemicznym zbliżonym do analizowanych stali. Wzorce te służą do sprawdzania i cechowania spektrometru oraz wyznaczania podstawowego wykresu analitycznego. Zaleca się stosować:

a/ wzorce stali średniostopowych serii Nr 466 do 469 produkcji IMŻ - Polska,

b/ wzorce stali węglowych serii SS431 do SS435 produkcji BCS - Anglia lub inne np. NBS-USA.

5.2. Spektralne kontrolne próbki metalurgiczne. Stosuje się wybrane próbki ruchowe stali: jednorodne /chemicznie i strukturalnie/, bez wad powierzchniowych, o znanym składzie chemicznym ustalonym w oparciu o wielokrotną analizę chemiczną.

Próbki te służą do opracowania wykresów analitycznych uwzględniających specyfikę ruchomych próbek metalurgicznych.

5.3. Wzorce korekcyjne - mini - maksj. Stosuje się dwa wybrane wzorce spektralne lub próbki kontrolne stali o minimalnej oraz maksymalnej zawartości niobu. Wzorce te służą do kontroli pracy spektrometru i wyznaczania wielkości "dryfu" kąтового i liniowego wykresu analitycznego.

6. POBIERANIE I PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

6.1. Próbki lite. Próbki wytopowe należy pobierać wg PN-71/H-04004. Warstwa powierzchniowa próbki powinna reprezentować swym składem chemicznym analizowanego materiału. Aby warunek ten został dotrzymany muszą być spełnione określone wymagania w zakresie pobierania próbki do analizy i przygotowania ich powierzchni analitycznej. Próbkę stali powinna mieć możliwie drobnoziarnistą strukturę. W tym celu należy odlewać próbki do stożkowych kokil, nagle ochłodzić i wycinać krążki na wysokości 1/3 od stopy wlewka lub jako próbkę stosować odciętą na wysokości 1/3 stopy wlewka.

Powierzchnię analityczną próbki przygotowuje się na szlifierce magnetycznej bezpośrednio przed wykonaniem oznaczeń.

Mierzona intensywność promieniowania rentgenowskiego z powierzchni chropowatej jest mniejsza niż z gładkiej, wynika to z tzw. efektów przesłaniania.

Do szlifowania powierzchni używać tarczy szlifierskiej alundowej, usuwając co najmniej warstwę grubości 0,2 mm lub w wypadku, gdy materiał próbki okazuje się porowaty do momentu uzyskania czystej /bez wtrąceń widocznych gołym okiem/ powierzchni użytecznej.

Bezpośrednio przed analizą, powierzchnię próbek i wzorców przetrzeć tamponem waty zwilżonej alkoholem etylowym.

Do pomiarów używać wzorców próbek o identycznie przygotowanych powierzchniach /ten sam kamień szlifierski/.

W przypadku analizy półproduktów lub wyrobów gotowych należy usunąć co najmniej warstwę grubości 1 mm od strony powierzchni próbki przeznaczonej do analizy i wyszlifować do wymaganej gładkości.

6.2. Próbki wiórowe. Próbki wiórowe pobrane z wlewków lub gotowych wyrobów należy przetopić w atmosferze ochronnej argonu /p. 4.5./ posługując się piecem indukcyjnym wysokiej częstotliwości.

Odważoną porcję wiórów o masie 35 + 40 g sprasować w krążek ciśnieniem 1-2 t/cm² i połamane kawałki stosować do topienia. Przed przystąpieniem do topienia przepłukiwać tygiel z próbką strumieniem argonu w ciągu 2-3 minut. Powierzchnię analizowaną odlanej próbki przygotować zgodnie z punktem 6.1.

7. PRZYGOTOWANIE APARATURY I WARUNKI ANALIZY

7.1. Wytyczne ogólne. Zalecenia podane poniżej nie wyczerpują wszystkich wymagań dotyczących parametrów pomiarów, jakie powinny być zachowane dla stosowanego typu spektrometru. Należy dostosować je do wymogów instrukcji obsługi użytkowanego spektrometru. Dla przeprowadzenia analizy należy dobrać parametry aparaturowe takie jak:

- lampa rentgenowska i warunki wzbudzenia
- przysłona - maskownica
- kąt 2

- licznik i parametry analizatora wysokości impulsów
- kolimator
- stosowany rodzaj pomiaru

7.2. Lampa rentgenowska. Aparatura musi być wyposażona w lampę rentgenowską o minimalnej mocy 2 kW. Napięcie lampy powinno wynosić przynajmniej 3-4-krotną wartość napięcia wzbudzenia serii K niobu /19 kV/.

7.3. Przysłona ograniczająca. Pojemniki /kasety/ próbek spektrometrycznych powinny być zaopatrzone w przysłony - maskownice, wykonane z czystego wolframu, aluminium lub pozłacane, ograniczające powierzchnię badaną próbki.

7.4. Kąt 2θ . Przed rozpoczęciem pomiarów w przypadku spektrometru sekwencyjnego i np. kryształu LiF /200/, ustawić /posługując się tablicami wartości kątów 2θ dla linii spektralnych/ licznik w pozycji odpowiadającej wartości kąta. 2θ linii spektralnej NbK α /1,2/ tj. $21,40^\circ$ następnie sprawdzić /za pomocą próbki wzorcowej o zawartości niobu 0,5 %/ czy wartość ta odpowiada położeniu maksimum dubletu linii spektralnych NbK α 1,2.

7.5. Licznik i analizator wysokości impulsów. Stosować licznik scyntylicyjny /SC/ lub przepływowy zamknięty /PC/. Dobrać optymalne wartości liczbowe analizatora wysokości impulsów /próg dolny, próg górny/ posługując się wzorem spektralnym BCS Nr SS434, IMŻ Nr 469 lub o podobnym składzie chemicznym i instrukcją spektrometru rentgenowskiego.

7.6. Kolimator. Stosowany kolimator Soller'a, odległość między blaszkami nie powinna być większa niż $550 \mu\text{m}$.

7.7. Rodzaj pomiaru. Ze względu na łatwość przeprowadzenia obliczeń korzystniejszy jest sposób pomiaru oparty o tzw. "stały czas pomiaru". Jednak należy dobrać go tak, aby liczba zliczanych impulsów dla wzorca o zawartości 0,01 % Nb nie była mniejsza niż 10^4 imp.

Dostosowanie parametrów analizy do różnych spektrometrów rentgenowskich stwarza konieczność zastosowania różnych wariantów pomiarów. W tabelicy 1 zestawiono przykładowo parametry pomiaru dla spektrometru sekwencyjnego firmy Philips.

Tablica 1

Parametry pomiarów spektrometrycznych na przykładzie spektrometru firmy Philips

Lp.	Nazwa parametru	Wartość liczbową lub rodzaj parametru linii spektralnej NbK $\alpha = 0,7476 \text{ \AA}$	
1	Kąt 2θ	$21,40^\circ$	
2	Kryształ	LiF 200	
3	Lampa rentgenowska	Anoda Cr, W lub Rh	
4	Próżnia	0,2 tor	
5	Kolimator /odległość między szczelinami/	od $550 \mu\text{m}$ do $150 \mu\text{m}$	
6	Licznik /detektor/	F1 ^{x/} + SC ^{xx/} , SC, PC ^{xxx/}	
7	Mieszanka gazowa licznika F1	Argon + metan	
8	Warunki wzbudzenia	Napięcie	60 KV
		Prąd anodowy	30 mA
9	Rodzaj pomiaru	Stała liczba impulsów	10^5 impulsów
		Stały czas	60 s

x/ F1 - licznik proporcjonalny przepływowy; xx/ SC - licznik scyntylicyjny;
xxx/ PC - licznik proporcjonalny zamknięty

8. WYKONANIE WYKRESU ANALITYCZNEGO ORAZ USTALENIE RÓWNIANIA ANALITYCZNEGO

8.1. Wykres analityczny. Na podstawie znanego składu chemicznego wzorców /C/ oraz otrzymanych dla nich średnich wartości natężeń linii NbK λ w impulsach/s lub mV w stosunku do średniej wartości wzorca odniesienia $\frac{I^X_{NbK\lambda}}{I^W_{NbK\lambda}}$, skorygowanych ze względu na tło spektrometru, wykreślić bieg zależności w układzie:

$$C_{\%Nb} \text{ od } \frac{I^X_{NbK\lambda} - t_{\lambda 0}}{I^W_{NbK\lambda} - t_{\lambda 0}}$$

$I^X_{NbK\lambda}$ - średnia wartość natężenia linii niobu w próbce badanej

$I^W_{NbK\lambda}$ - średnia wartość natężenia linii niobu w wzorcu odniesienia

$C_{\%Nb}$ - procentowa zawartość niobu we wzorcu.

Skala wykresu analitycznego powinna być tak dobrana, aby z łatwością można było odczytywać koncentracje 0,001 % Nb /np. 0,001 % odpowiada odcinkowi 1 mm/.

8.2. Równanie analityczne.

$$Y = AX + B \quad /1/$$

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n X_i Y_i - \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n X_i \cdot \sum_{i=1}^n Y_i}{\sum_{i=1}^n X_i^2 - \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n X_i \right]^2} \quad /2/$$

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i - A \sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad /3/$$

$$r = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n X_i Y_i - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right) \left(\sum_{i=1}^n Y_i \right)}{\sqrt{\left[n \cdot \sum_{i=1}^n X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2 \right] \left[n \cdot \sum_{i=1}^n Y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n Y_i \right)^2 \right]}} \quad /4/$$

gdzie:

X - mierzone wartości $\frac{I^X_{NbK\lambda} - t_{\lambda 0}}{I^W_{NbK\lambda} - t_{\lambda 0}}$ natężeń linii spektralnych

Y - koncentracja oznaczanego Nb w % masowych

n - ilość przeprowadzonych pomiarów

r - współczynnik korelacji liniowej /dla obliczenia r liczba n powinna być > 30/

A - współczynnik kierunkowy funkcji liniowej

B - przesunięcie funkcji liniowej

Ostateczne równanie analityczne ma postać:

$$C_{\%Nb} = A \cdot \frac{I^X_{NbK\lambda} - t_{\lambda 0}}{I^W_{NbK\lambda} - t_{\lambda 0}} + B \quad /5/$$

9. WYKONANIE ANALIZY

Po przygotowaniu aparatury zgodnie z punktem 7 i powierzchni analitycznej próbki według punktu 6 należy umieścić w pojemnikach wzorce oraz analizowane próbki.

Każdą serię pomiarową zaczynać i kończyć pomiarem wzorca przyjętego jako stałe odniesienie o składzie chemicznym zbliżonym do wzorca BCS nr SS434 lub IMŻ nr 469.

Pomiary wykonać trzykrotnie.

10. OBLICZANIE WYNIKÓW

Po wykonaniu pomiarów obliczyć średnie arytmetyczne natężeń linii spektralnej NbK α .

Następnie wyznaczyć stosunek natężeń linii spektralnych każdej próbki do wzorca odniesienia:

$$\frac{I^{xNbK \alpha}}{I^{wNbK \alpha}} = t_{ko}$$

Otrzymane stosunki natężeń nanieść na wykres przygotowany wg punktu 8 i odczytać odpowiadające im wartości koncentracji. Wykres zależności koncentracji Nb od względnych natężeń linii spektralnych jest linią prostą /wzór 5/.

Jeżeli jedna z wartości trzech kolejnych pomiarów próbki np. $I^{xNbK \alpha}_{/1/}$ odbiega znacznie od dwóch pozostałych $I^{xNbK \alpha}_{/2/}$, $I^{xNbK \alpha}_{/3/}$ to trzeba stwierdzić czy należy ona do badanej zbiorowości. W tym celu należy obliczyć stosunek różnicy między wynikiem odbiegającym a najbliższym sąsiednim do rozstępu wyników /różnicy między najwyższym a najniższym/.

Uzyskaną wartość należy porównać z wartościami krytycznymi /Q/ testu Dixona dla prawdopodobieństwa 0,90 /tabl. 2/.

Jeżeli obliczona wartość jest większa od krytycznej testu /Q/ dla trzech pomiarów, to wynik odbiegający należy odrzucić, a wartość obliczyć jako średnią arytmetyczną dwóch pozostałych. Jeżeli obliczona wartość jest mniejsza od wartości krytycznej testu /2/ dla trzech pomiarów, wynik odbiegający należy do badanego zbioru i średnią arytmetyczną należy obliczyć z uzyskanych wszystkich trzech pomiarów.

Wartości krytyczne testu Dixona

Tablica 2

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

11. RÓŻNICE POMIĘDZY WYNIKAMI

Metoda rentgenospektralna, podobnie jak większość metod instrumentalnej analizy, jest metodą porównawczą a więc jej wyniki zależą nie tylko od precyzji wskazań spektrometru, która może być bardzo wysoka, ale również od dokładności zastosowanych wzorców. W związku z tym bardzo istotną częścią procedury analitycznej jest wyznaczanie i kontrola dokładności przebiegu wykresów analitycznych.

Różnice pomiędzy wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać wartości

Pierwiastek	Zakres koncentracji	Dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami
Niob	0,005-0,10	0,002
	0,10 - 0,20	0,015

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-77/0602-43

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

2. Normy związane

PN-71/H-04004 - Sprawdzenie składu chemicznego stali i staliwa. Polerowanie i przygotowanie próbek do analizy wytopowej.

BN-76/0602-01 - Analiza spektralna stali. Praktyczne wskazówki stosowania analizy rentgenospektralnej.

3. Autor projektu normy - Doc.dr Zbigniew Ziółowski, inż. Bogdan Stroński - IMŻ Gliwice