

HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-81/0602-49
	Analiza spektralna żelazostopów RENTGENOFLUORESCENCYJNA METODA OZNACZANIA	
	Cr, Si i Al w ŻELAZOCHROMIE	Gr.kat. 0312

## 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest rentgenofluorescencyjna metoda oznaczania zawartości chromu, krzemu i glinu w żelazochromie, wg dwóch wariantów przygotowywania próbek do analizy - tj. stapiania materiału uprzednio rozpuszczonego w kwasie i wysuszonego oraz bezpośredniego stapiania utlenionej i wyprażonej próbki.

**1.2. Zakres stosowania normy.** Normę stosuje się wspólnie z instrukcją obsługi i wytycznymi analitycznymi określonego spektrometru rentgenowskiego do analizy próbek pobranych z wytopów, jak również dla potrzeb analizy żelazostopów w systemie komputerowym namiarowania wsadu, np. w elektrostalowni.

Norma obejmuje oznaczenia chromu, krzemu i glinu w zakresach:

Pierwiastek	Zakres zawartości, %
Chrom	50 - 85
Krzem	0,1 - 2,5
Glin	0,1 - 1,0

## 2. METODA OZNACZANIA

**2.1. Zasada oznaczania.** Fluorescencyjne promieniowanie rentgenowskie oznaczanych składników próbki żelazostopu wzbudza się za pomocą promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez lampę rentgenowską o odpowiedniej anodzie/np. Rh, Cr, W, Au/ - zalecanej Rh.

Elektroniczny układ pomiarowy zalicza poszczególne impulsy lub integruje je w układzie całkującym. Zawartości procentowe oznaczanych pierwiastków odczytuje się z wykresów, tablic lub oblicza z równań regresji sporządzonych w oparciu o pomiary natężeń promieniowania fluorescencyjnego linii oznaczanych pierwiastków we wzorcach.

### 2.2. Aparatura i urządzenia

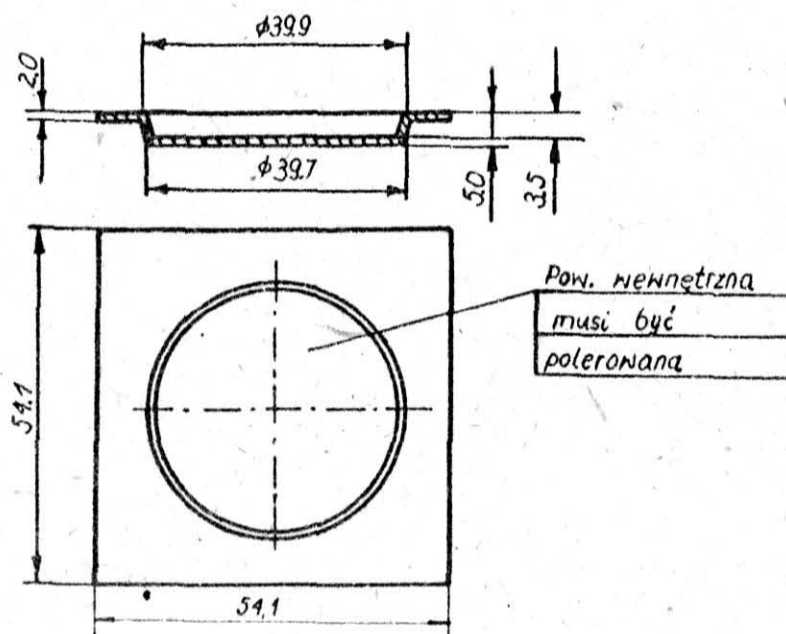
**2.2.1. Spektrometr.** Analizę wykonuje się przy użyciu wielokanałowego lub sekwencyjnego próżniowego spektrometru rentgenowskiego wyposażonego w monochromatory z kryształami powodującymi dyfrakcję charakterystycznego promieniowania próbki. Generator wysokiego napięcia o mocy powyżej 2,0 kW i napięciu nie mniejszym niż 30 kV do zasilania lampy rentgenowskiej powinien mieć wyprostowaną charakterystykę napięciową. Stosować stabilizatory napięcia zasilania. Do pomiaru natężenia linii analitycznych używa się liczniki proporcjonalne oraz scyntylacyjne z układami do analizy wysokości impulsów. Stosuje się dwa systemy pomiaru impulsów elektrycznych powstających w układzie liczników, pomiar napięcia naładowanego kondensatora lub zliczanie impulsów. Pierwszy system polega na ładowaniu kondensatorów prądem liczników do chwili uzyskania założonego napięcia na kondensatorze wzorca wewnętrznego. Pomiar napięcia następuje automatycznie na poszczególnych kondensatorach przyporządkowanych poszczególnym pierwiastkom. Napięcia te są miarą intensywności linii spektralnych.

Instytut Metalurgii Żelaza  
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Metalurgii Żelaza Zarządzeniem nr 10/81  
z dnia 13.07.1981 r. jako norma obowiązująca od dnia 1.01.1982 r.

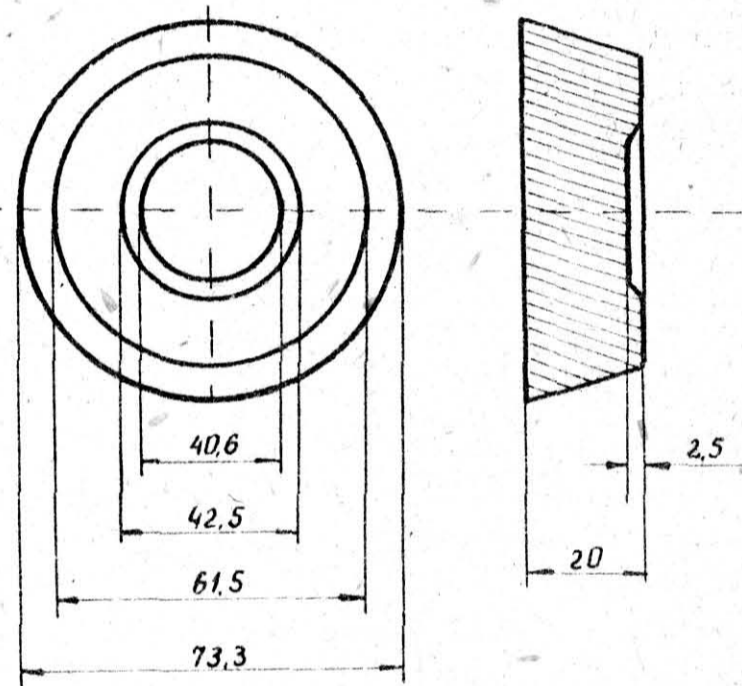
Drugi system polega na zliczaniu impulsów w wielodekadowych przelicznikach w zadanym czasie odmierzonym przez zegar kwarcowy lub dla nastawionej liczby zliczeń odmierzany jest czas. W obu systemach wyniki pomiarów odczytywane są kolejno dla poszczególnych pierwiastków, wyświetlne i zapisywane automatycznie na drukarce. Wartości pomiarowe mV lub N-liczby zliczeń impulsów, zostają przekazane bezpośrednio /on-line/ lub na zlecenie operatora /off-line/ do komputera w celu przeliczenia ich na zawartości procentowe poszczególnych pierwiastków, albo służą do odczytywania zawartości procentowej z wykresu analitycznego.

**2.2.2. Piec silitowy.** Próbkę żelazochromu stapiane są w piecu silitowym. Wymagany zakres zmienności temperatury pieca wynosi od 1000 do 1300°C.

**2.2.3. Naczynie platynowe i podstawka szamotowa.** Do stapiania próbek i odlewania "pereł" stosować należy tygły i foremki wykonane ze stopu 95%Pt + 5%Au lub 95%Pt + 3%Au + 2%Rh. Tygły powinny mieć pojemność 70 - 100 cm<sup>3</sup>. Zalecany typ foremki przedstawiony jest na rys. 1. Wykorzystana przy odlewaniu pereł podstawka szamotowa przedstawiona jest na rys. 2.



Rys. 1 Foremka platynowa



Rys. 2 Podstawka szamotowa

### 2.3. Odczynniki

- kwas solny /stężony/, cz.d.a.
- kwas solny, roztwór 1:1
- bezwodnik kwasu borowego, cz.d.a.
- węglan sodowo-potasowy, cz.d.a.
- azotan sodowy, cz.d.a.
- nadtlenek baru, cz.d.a. lub tlenek lantanu, cz.d.a.
- jodek potasu, cz.d.a.
- węglan wapniowy, cz.d.a.
- węglan sodowy, cz.d.a.
- czteroboran litu, bezwodny, cz.d.a.

### 2.4. Przygotowanie próbek do badań

#### 2.4.1. Przygotowanie próbek żelazochromu poprzez stapianie materiału uprzednio rozpuszczonego w kwasie i wysuszonego.

Technika ta znajduje zastosowanie przede wszystkim dla żelazochromu nisko i średniowęglowego. Do tygla platynowego wprowadzić /odważone z dokładnością  $\pm 0,0002g/ 0,2g$  próbki FeCr, a następnie kroplami dodać 7 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego. Jeśli rozpuszczanie zachodzi powoli, proces prowadzić na gorąco i w tyglu przykrytym szkiełkiem zegarkowym. Po zakończeniu reakcji rozpuszczania, spłukać ścianki tygla i szkiełko wodą destylowaną i umieścić tygiel w łaźni piaskowej /lub na płytce elektrycznej zabezpieczonej azbestem/; odparować próbkę do sucha. Do tygla zawierającego odparowaną próbkę wprowadzić kolejno /rozprowadzając warstwami/ - 3g

węglanu sodowo-potasowego, 0,5g azotanu sodowego, 1g nadtlenu baru /lub tlenku lantanu/, 0,05g jodku potasowego i 5 g bezwodnika kwasu borowego.

Stapianie prowadzi się etapami:

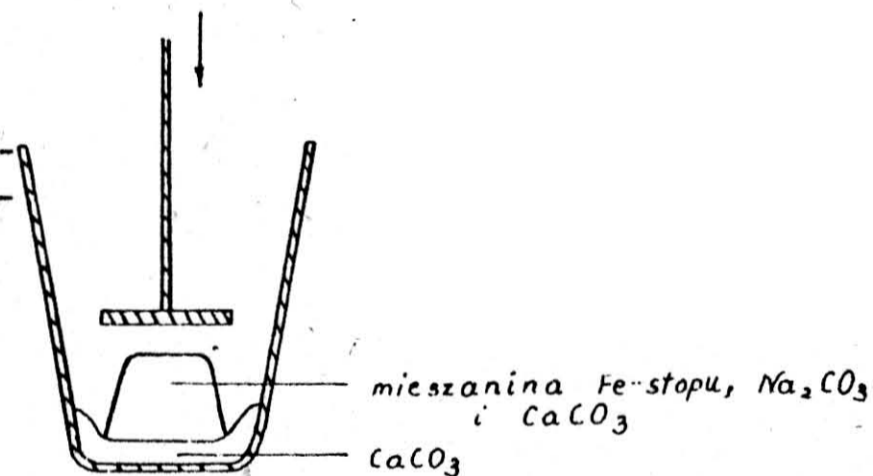
Etap I - 10 min nad palnikiem Meckera w małym płomieniu i 15 min nad palnikiem Meckera w zwiększonym /nie pełnym/ płomieniu.

Etap II- 15 min w piecu silitowym w temperaturze 1100°C.

Podczas II etapu po 5 i 10 min stapiania wyjąć tygiel z pieca i jego zawartość wymieszać przez zawirowanie. Stopiony materiał odlewać do umieszczonej na szamotowej podstawce foremki platynowej, uprzednio rozgrzanej wraz z podstawką w piecu. Czas ogrzewania foremki z podstawką w temperaturze 1100°C wynosi 2 min. Po upływie około 5 min gotową "perłę" wyjąć z foremki. Prowadzenie stapiania w taki sposób jest konieczne ze względu na kolejność procesów zachodzących w miarę podwyższania temperatury, tj. neutralizację środowiska reakcji, utlenianie i stapianie - co zapewnia między innymi możliwość wykorzystania do tego celu tygli platynowych, bez narażania ich na zniszczenie.

2.4.2. Przygotowanie próbek żelazochromu poprzez bezpośrednie stapianie utlenionej i wyprażonej próbki. Technika znajduje zastosowanie dla tych gatunków żelazochromu, których próbki można rozdrobnić do wymaganej wielkości ziarna /m.in. dla żelazochromu wysokowęglowego/. W tyglu platynowym przeznaczonym do stapiania próbki umieścić 1,5g  $\text{CaCO}_3$ , tłoczkiem o odpowiednio dobranej średnicy /mniejszej niż średnica dna tygla/ zrobić w węglanie niewielkie wgłębienie. Do drugiego tygla /niekoniecznie platynowego/ wprowadzić: 0,5g  $\text{CaCO}_3$ , 1g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i 0,25g żelazochromu  $\pm 0,0002\text{g}$  o średnicy ziarna poniżej 0,2 mm. Po 5 min. mieszania łyżeczką, przesypaną zawartość drugiego tygla do przygotowanego wgłębienia w tyglu platynowym w taki sposób, aby utworzony z materiału stożek nie dotykał ścianek tygla; za pomocą tłoczka ostrożnie formujemy stożek ścięty /rys. 3/.

Tak przygotowany tygiel z materiałem ogrzewać w małym płomieniu palnika Meckera przez 5 min., następnie przykryć tygiel przykrywką platynową, zwiększając płomień do pełnego i ogrzewanie kontynuować do momentu zakończenia reakcji utleniania /około 3 min/. Zdjąć przykrywkę i prażyć zawartość tygla w piecu silitowym w temperaturze 1150°C przez 20 min. Po ostudzeniu tygla daważyć do niego 0,05g KJ i 6g  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  i stapiać przez 15 min w temperaturze 1200°C. Po 3,6,9 i 12 min stapiania wyjąć tygiel z pieca i jego zawartość wymieszać przez zawirowanie. Stopiony materiał odlewać do umieszczonej na szamotowej podstawce foremki platynowej, uprzednio rozgrzanej wraz z podstawką w piecu. Czas ogrzewania foremki z podstawką w temperaturze 1200°C wynosi 3 min. Po upływie około 5 min perłę wyjąć z foremki. Użyte tygle i foremki platynowe czyścić przez odpowiednio długie zanurzenie w gorącym roztworze wodnym kwasu solnego /1:1/.



Rys. 3. Sposób umieszczenia próbki FeCr w tyglu platynowym

## 2.5. Wykonanie oznaczeń

2.5.1. Warunki oznaczania. Parametry pracy spektrometru rentgenowskiego ustalić zgodnie z zaleceniami instrukcji obsługi danego przyrządu. Podane w tabl. 1 parametry mają charakter orientacyjny i dotyczą spektrometru sekwencyjnego typu PW 1450AHP firmy Philips, wyposażonego w lampę chromową. Z uwagi na to, że wyniki pomiarów, jak stwierdzono, nie zależą w sposób krytyczny do napięcia i prądu lampy rentgenowskiej spektrometru, pomiary takie mogą być wykonywane przy użyciu innych typów spektrometrów bez zmiany lub z niewielką tylko korektą ich warunków pracy.

Uwaga: Celem uniknięcia uszkodzenia tygla platynowego, należy pamiętać o odpowiednim rozdrobieniu próbki FeCr oraz o wystarczająco długim /20 min/ czasie wyprażenia próbki w piecu - mającym na celu całkowite rozłożenie próbki na tlenki.

Tablica 1

Warunki pomiarowe analizy rentgenofluorescencyjnej Spektrometr sekwencyjny typu PW 1450AHP firmy Philips anoda Cr; max. napięcie 100 kV, max. moc 2,7 kW, kolimator - 550 um

Pierwiastek	Kąt 2θ	Kryształ	Detektor	Generator		czas pomiaru s	Dyskryminator wysokości impulsów-próg dolny/górny
				kV	mA		
Cr	69,29	LiF200	F1	20	10	10	150 - 450
Si	109,12	PE	F1	50	40	20	150 - 700
Al	144,95	PE	F1	50	40	20	150 - 700

2.5.2. Wzorce podstawowe /WP/ - serie przynajmniej pięciu wzorców o stopniowej koncentracji interesujących składników żelazochromu, służące do cechowania aparatury i ustalania przebiegu podstawowych wykresów analitycznych. Przygotowanie próbek wzorców do analizy w spektrometrze przebiega wg 2.4.1 lub 2.4.2. Okres przechowywania w eksykatorze sporządzanych "pereł" nie powinien być jednak dłuższy niż cztery tygodnie.

2.5.3. Kontrolne próbki korekcyjne. Próbki przeznaczone do kontroli i korekcji przesunięcia liniowego oraz zmiany kąta nachylenia wykresów analitycznych. Skład chemiczny żelazostopów użytych do wykonania próbek korekcyjnych powinien być tak dobrany, aby reprezentowane były górne i dolne zawartości oznaczanych składników w analizowanych żelazostopach /przynajmniej trzy próbki/. Nie jest wymagane dokładne określenie ich składu chemicznego. Kontrolne próbki korekcyjne należy przechowywać w eksykatorze, nie dłużej jednak niż cztery tygodnie.

2.5.4. Podstawowy wykres analityczny. Dla każdego wzorca podstawowego należy trzykrotnie wykonać pomiary natężenia linii analitycznych wszystkich oznaczanych pierwiastków, a następnie sporządzić wykresy analityczne. Wykresy te wykonać należy wykorzystując równanie regresji liniowej i w oparciu o znajomość składu wzorców podstawowych i uśrednioną wartość wskaźnik przyrzędu. Równanie regresji liniowej ma postać:

$$Y = ax + b$$

gdzie:

Y - koncentracja oznaczanego pierwiastka w procentach

a - współczynnik regresji,

b - wartość określająca przecięcie prostej równania regresji z osią współrzędnych Y,

x - wskazanie spektrometru: mV lub liczba zliczeń.

Wartości współczynników a i b występujących w powyższym równaniu wyznacza się następująco:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m}}{\sum_{i=1}^m x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^m x_i)^2}{m}}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^m y_i - a \sum_{i=1}^m x_i}{m}$$

gdzie:

m - ilość użytych wzorców żelazochromu

$x_i$  - uśredniony wynik trzech pomiarów natężenia określonej linii analitycznej

$y_i$  - zawartość procentowa pierwiastka w i-tym wzorcu

2.5.5. Korekcja wykresów analitycznych za pomocą kontrolnych próbek korekcyjnych.

Pomiary kontrolnych próbek korekcyjnych należy wykonywać w określonym czasie wg posiadanego doświadczenia, jednak nie rzadziej jak co 4 h. Jeśli wartość średnia otrzymanych wyników różni się mniej niż o jedno odchylenie standardowe od wartości programowej, potrzeba korekty nie zachodzi. W innych przypadkach należy dokonać ponownego wyznaczenia wykresu wzorcowego.

2.6. Wykonanie analizy. Dla każdego rodzaju żelazochromu o nieznanym składzie chemicznym wykonać należy po trzy próbki do analizy /wg 2.4.1. lub 2.4.2./. Pomiar natężenia należy wykonać na liniach K , stosując parametry podane w 2.5.1. lub wg instrukcji innego spektrometru.

2.7. Obliczanie wyników.

a/ Uśrednione wyniki z co najmniej trzech pomiarów dla każdego oznaczanego pierwiastka należy wstawić do równania wg 2.5.4. i obliczyć koncentrację pierwiastka w próbce.

b/ Obliczyć średnią arytmetyczną wskazań przyrządu dla poszczególnych pierwiastków, a następnie z wykresów lub tablic odczytać odpowiadające im zawartości procentowe.

2.8. Dokładność metody. Dopuszczalna różnica pomiędzy równoległymi oznaczeniami nie może przekroczyć wartości podanej w tabl. 2.

Tablica 2

Pierwiastek	Zakres oznaczeń %	Dopuszczalna różnica między równoległymi oznaczeniami, %
Cr	50 - 65	$\pm 0,30$
	65 - 75	$\pm 0,40$
	75 - 85	$\pm 0,50$
Si	0,1 - 0,5	$\pm 0,03$
	0,5 - 1,0	$\pm 0,04$
	1,0 - 2,0	$\pm 0,05$
	2,0 - 2,5	$\pm 0,08$
Al	0,1 - 0,5	$\pm 0,04$
	0,5 - 1,0	$\pm 0,05$

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE  
do BN-81/0602-49

1. Instytucja opracowująca normę - IMZ Gliwice

2. Autorzy projektu normy - Doc. dr J. Jurczyk, mgr G. Stankiewicz