

Hutnictwo Żelaza i Stali	NORMA BRANŻOWA	BN-82/0602-50
	Analiza rentgenofluorescencyjna żelazostopów ŻELAZONIÓB	Gr.kat. 0319

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest rentgenofluorescencyjna metoda oznaczania niobu, tantalu, tytanu, manganu, glinu i krzemu w żelazoniobie wg dwóch wariantów przygotowywania próbek do analizy - : 1/ stopienia materiału uprzednio rozpuszczonego w kwasie i wysuszonego oraz 2/ bezpośredniego stopienia 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 dla celów kontroli technologicznej wytapiania jak również do kontroli jakości żelazoniobu w zakresach zawartości podanych w poniższej tabeli.

Pierwiastek	Zakres zawartości, %
niob	50 - 65
tantal	2,0 - 5,0
tytan	0,1 - 9,0
mangan	0,2 - 2,0
glin	0,5 - 2,0
krzem	0,5 - 5,0

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania - Spektrometr. Analizę wykonuje się przy użyciu wielokanałowego lub sekwencyjnego próżniowego spektrometru rentgenowskiego wyposażonego w monochromatory z kryształami powodującymi dyfrakcję charakterystycznego promieniowania próbki. Fluorescencyjne promieniowanie rentgenowskie oznaczanych pierwiastków w próbce żelazostopu wzbudza się za pomocą promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez lampę rentgenowską o odpowiedniej anodzie /np. Rh, Au, W, Cr/. Do pomiaru natężenia linii analitycznych stosuje się liczniki proporcjonalne oraz scyntylacyjne z układami do analizy wysokości impulsów. Elektroniczny układ pomiarowy zlicza poszczególne impulsy lub integruje je w układzie całkującym.

Wyniki pomiarów odczytywane są kolejno dla poszczególnych pierwiastków, wyświetlane 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.

Instytut Metalurgii Żelaza

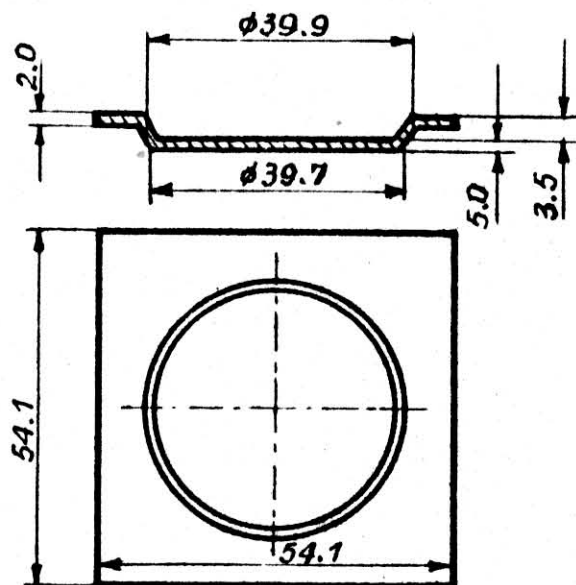
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Metalurgii Żelaza zarządzeniem Nr 8/82

z dnia 11.06.1982 r. jako norma obowiązująca od dnia 1.07.1983 r.

2.2. Urządzenia i naczynia pomocnicze

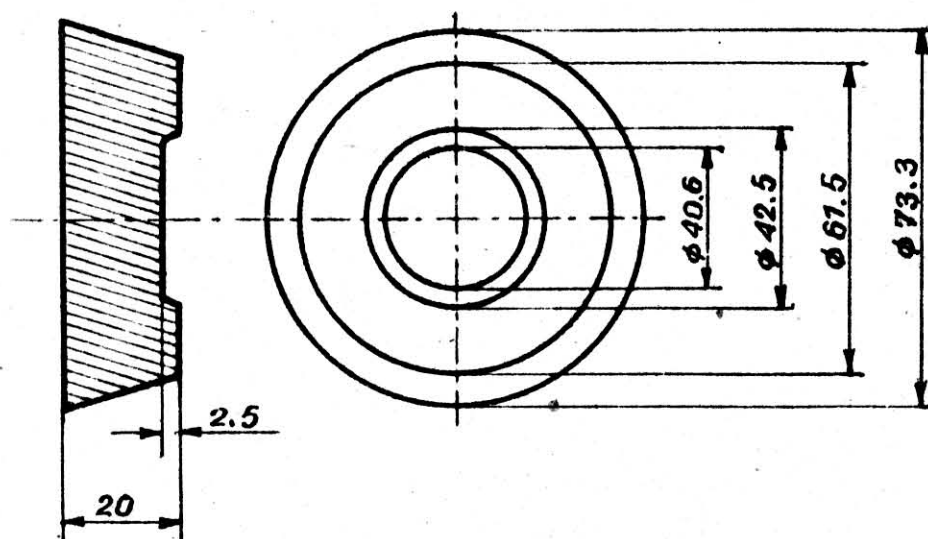
2.2.1. Piec silitowy. Próbki żelazoniobu stapiane są w piecu silitowym. Wymagany zakres zmienności temperatury pieca wynosi od 1000 do 1300 °C.

2.2.2. Naczynia platynowe i podstawka szamotowa. Do stapiania próbek żelazostopów i odlewania "pereł" stosować należy tygły, przykrywki i foremki wykonane ze stopu 95 % Pt + 5 % Au lub 96 % Pt + 3 % Au + 2 % Rh. Tygły powinny mieć pojemność 50 cm³ - w pierwszym wariantcie przygotowywania próbek i 70-100 cm³ - w drugim wariantcie. Zalecany typ foremki przedstawiony jest na rys. 1.



Rys.1 Foremka platynowa

Stosowana przy odlewaniu pereł podstawka szamotowa przedstawiona jest na rys. 2.



Rys.2 Podstawka szamotowa

2.3. Odczynniki

- kwas fluorowodorowy, 40 % /stężony/
- kwas solny /1,18/, roztwór 1+1
- bezwodnik kwasu borowego, cz.d.a.
- węglan sodowo-potasowy, cz.d.a.
- azotan sodowy, cz.d.a.
- nadtlęnek barowy, cz.d.a. lub tlenek lantanowy cz.d.a.
- jodek potasowy, cz.d.a.
- tlenek magnezowy, cz.d.a.
- węglan sodowy, cz.d.a.
- czteroboran litowy, bezwodny, cz.d.a.

2.4. Przygotowanie próbek żelazoniobu do analizy

2.4.1. Przygotowanie próbek żelazoniobu poprzez stapianie materiału uprzednio rozpuszczonego w kwasie i wysuszonego. Oznaczanie - Nb, Ta, Ti, Mn, Al. Do tygla platynowego o pojem-

ności 70-100 cm³, wprowadzić 0,2 g próbki /odważone z dokładnością $\pm 0,0002$ g/, o średnicy ziarna poniżej 0,15 mm, a następnie kroplami dodać 7 cm³ stężonego kwasu fluorowodorowego. Ze względu na burzliwy przebieg procesu rozpuszczania, należy prowadzić go w tyglu przykrytym przykrywką platynową. Po zakończeniu reakcji rozpuszczania, spłukać ścianki tygla i przykrywkę 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/ - 3 g węglanu sodowo-potasowego, 0,5 g azotanu sodowego, 1 g nadtlenu baru /lub tlenku lantanu/, 0,05 g jodku potasowego i 5 g bezwodnika kwasu borowego.

Stapianie prowadzić etapami:

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

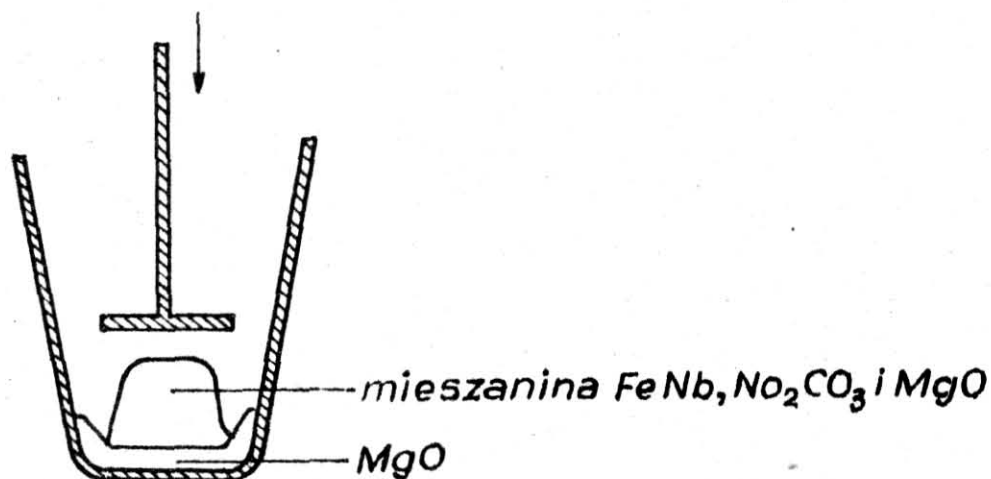
Etap II - 15 min w piecu silitowym w temperaturze 1200°C.

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 podstawie foremki platynowej, uprzednio rozgrzanej wraz z podstawką w piecu. Czas ogrzewania foremki z podstawką w temperaturze 1200°C wynosi około 3 min. Po upływie około 5 min gotową "perłę" wyjąć z foremki.

Uwaga - Prowadzenie stapiania w taki sposób jest konieczne ze względu na kolejność procesów zachodzących w miarę podwyższenia 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 żelazoniobu poprzez bezpośrednie stapianie utlenionej i wyprażonej próbki. Oznaczanie - Nb, Ta, Ti, Mn, Al, Si. W tyglu platynowym /poj. 50 cm³/ przeznaczonym do stapiania próbki umieścić 0,4 g MgO; tłoczkiem o odpowiednio dobranej średnicy /mniejszej niż średnica dna tygla/ zrobić w warstwie tlenku magnezowego niewielkie wgłębienie. Do drugiego tygla /niekoniecznie platynowego/ wprowadzić: 0,5 g MgO, 1 g Na₂CO₃ i 0,25 g żelazostopu $\pm 0,0002$ g/ o średnicy ziarna poniżej 0,05 mm. Po 5 min. mieszania łyżeczką, przesypać 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/.



Rys.3 Sposób umieszczania próbki Fe-Nb w tyglu platynowym

Tak przygotowany tygiel z materiałem ogrzewać w piecu silitowym przez 15 min w temperaturze 850°C i następnie prażyć w temperaturze 1150°C przez 20 min.^{x/} Po ostudzeniu tygla doważyć do niego 0,05 g KJ i 6 g Li₂H₄O₇ i stapiać przez 15 min, w temperaturze 1200°C. Każdorazowo po 3, 6, 9 i 12 min stapiania wyjąć tygiel z pieca i jego zawartość wymieszać przez za-

x/ Celem uniknięcia uszkodzenia tygla platynowego należy pamiętać o odpowiednim rozdrobieniu próbki oraz o wystarczająco długim /20 min/ czasie wyprażenia próbki w piecu - mającym na celu całkowite przeprowadzenie próbki w postaci tlenków

wirowanie. Stopiony materiał odlewać do umieszczonej na szamotowej podstawie foremki platynowej, uprzednio rozgrzanej wraz z podstawką w piecu. Czas ogrzewania foremki z podstawką w temperaturze 1200°C wynosi około 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/.

2.5. Wykonanie oznaczeń

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

Tablica 1

Warunki pomiarowe analizy rentgenofluorescencyjnej. Spektrometr sekwencyjny - typ PW 1450 AHP firmy Philips; anoda Cr; kolimator - 550 μ m

Pierwiastek	Kąt 2 θ	Kryształ	Detektor	Generator		Czas pomiaru s	Dyskryminator wysokości impulsów - próg dolny/górny
				kV	mA		
Nb	21,36	LiF 200	Sc	40	30	10	120 - 450
Ta	44,32	LiF 200	F1	50	40	40	250 - 600
Ti	86,12	LiF 200	F1	50	40	40	200 - 700
Mn	95,21	LiF 200	Sc + F1	50	40	40	200 - 700
Al	144,95	PE	F1	50	40	40	200 - 700
Si	109,12	PE	F1	50	40	20	200 - 700

2.5.2. Wzorce podstawowe - serie wzorców /przynajmniej 5/ o stopniowanej zawartości oznaczonych pierwiastków w żelazniobie. Służą one do cechowania aparatury i ustalenia przebiegu podstawowych wykresów analitycznych. Z uwagi na trudności w zdobywaniu pełnych serii wzorców o zróżnicowanej zawartości wszystkich oznaczanych pierwiastków, dopuszcza się możliwość wagowego określenia wzajemnego stosunku wzorców naturalnych w takim układzie, aby uzyskać niezbędną liczbę punktów /5/ do wykreślenia krzywej wzorcowej. Przygotowanie próbek wzorców /podwójnych - z równoległych odważek/ do analizy w spektrometrze przebiega wg 2.4.1. lub 2.4.2. /w zależności od wyboru techniki przygotowywania próbek/. Okres przechowywania w ekektorze sporządzonych "pereł" nie powinien być jednak dłuższy niż cztery tygodnie.

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

$$y = ax + b$$

gdzie: y - zawartość oznaczanego pierwiastka w procentach

x - wskazanie spektrometru, mV lub liczba zliczeń - N

a - współczynnik regresji

b - wartość określająca przecięcie prostej równania regresji z osią współrzędnych y

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

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

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

gdzie: m - liczba użytych wzorców żelazoniobu

x_i - uśredniony wynik pomiarów natężenia określonej linii analitycznej

y_i - zawartość procentowa pierwiastka w i -tym wzorcu żelazoniobu

Uwaga: Stwierdzono, że stosowanie regresji wielokrotnej nie jest konieczne.

2.6. Wykonanie analizy. Dla każdego rodzaju żelazoniobu o nieznanym składzie chemicznym wykonać należy po dwie próbki do analizy wg 2.4.1. lub 2.4.2. /próbki z równoległych odważek/. Pomiar natężenia linii analitycznych należy wykonać na liniach K_{α} a dla niobu na linii L_{α} , stosując parametry podane w 2.5.1. lub wg instrukcji innego typu 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 zawartości procentowe pierwiastków w próbce.

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

2.8. Dopuszczalne różnice pomiędzy równoległymi oznaczeniami

Tablica 2

Pierwiastek	Zakres zawartości procentowej, %	Dopuszczalna różnica między równoległymi oznaczeniami, % abs
Nb	50 - 65	$\pm 0,15$
Ta	2,0 - 5,0	$\pm 0,05$
Ti	0,1 - 0,5	$\pm 0,01$
	powyżej 0,5 - 1	$\pm 0,02$
	powyżej 1,0 - 5,0	$\pm 0,03$
	powyżej 5,0 - 9,0	$\pm 0,05$
	0,2 - 1,0	$\pm 0,01$
Mn	powyżej 1,0 - 2,0	$\pm 0,02$
	0,5 - 2,0	$\pm 0,01$
Si	0,5 - 2,0	$\pm 0,03$
	powyżej 2,0 - 5,0	$\pm 0,05$

K O N I E C

Informacje dodatkowe do BN-82/0602-50

1. Instytucja opracowująca projekt normy - IMŻ Gliwice

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