

HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	N O R M A B R A N Z O W A	BN-83/0602-52
	Analiza spektralna żelazostopów RENTGENOFLUORESCENCYJNA METODA OZNACZANIA CHROMU I KRZEMU W ŻELAZOKRZEMOCHROMIE	Grupa kat. 0319

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest rentgenofluorescencyjna metoda oznaczania chromu i krzemu w żelazokrzemochromie.

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 żelazokrzemochromu w zakresach zawartości podstawowych pierwiastków podanych w tabl. 1.

Tablica 1

Pierwiastek	Zakres zawartości, %
chrom	28 + 45
krzem	18 + 42

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczenia. Próbki do analizy przygotowuje się przez stapianie rozdrobnionego i wyprężonego żelazokrzemochromu w mieszaninie topników. Analizę wykonuje się przy użyciu wielokanałowego lub eskwencyjnego próżniowego spektrometru rentgenowskiego, wyposażonego w monochromatory z kryształami, powodującymi dyfrakcję charakterystycznego promieniowania próbki. Fluorescencyjne promieniowanie rentgenowskie oznaczanych pierwiastków w próbce żelazokrzemochromu wzbudzone jest za pomocą promieniowania, emitowanego przez lampę rentgenowską o odpowiedniej anodzie /np. Rh, Au, W, Cr/. Do pomiaru natężenia linii analitycznych używa się liczników proporcjonalnych /Fl/ i scyntylacyjnych /Sc/ z układami do analizy wysokości impulsów. Elektroniczny układ pomiarowy zlicza poszczególne impulsy lub integruje je w układzie całkującym. Wyniki pomiarów odczytuje się kolejno dla oznaczanych pierwiastków, wyświetla i zapisuje automatycznie na drukarce. Wartości pomiarowe, mV-napięcia 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 oznaczanych pierwiastków, albo służą do odczytywania zawartości procentowej z wykresu analitycznego.

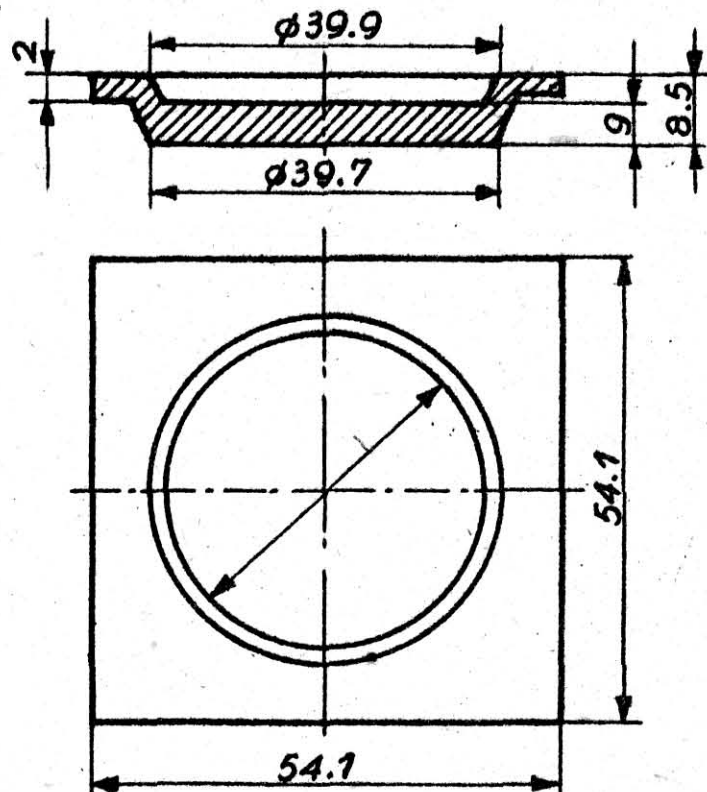
2.2. Urządzenia i naczynia pomocnicze.

2.2.1. Piec silitowy. Próbki żelazokrzemochromu praży się i stapia w piecu silitowym. Wymagany zakres zmienności temperatury pieca wynosi od 900 do 1200°C.

Instytut Metalurgii Żelaza

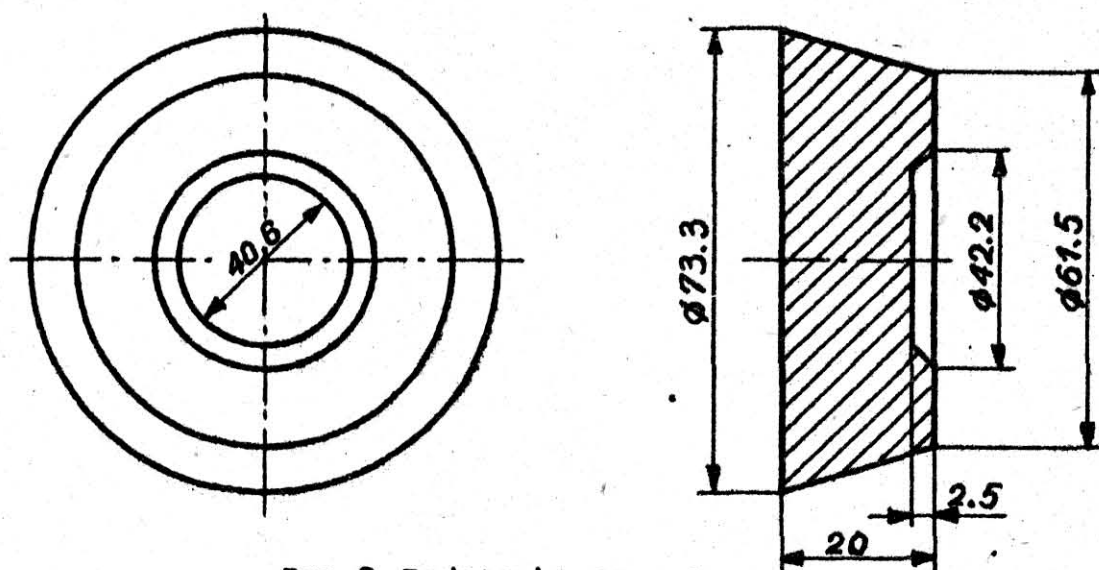
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Metalurgii Żelaza zarządzeniem nr 1/83 z dnia 28.01.1983 r. jako norma obowiązująca od dnia 1.01.1984 r.

2.2.2. Naczynie platynowe i podstawka szamotowa. Do stapiania próbek żelazokrzemochromu i odlanie "pereł" stosować należy tygle, przykrywki i foremki wykonane ze stopu 95 % Pt + 5 % Au lub 95 % Pt + 3 % Au + 2 % Rh. Należy używać tygli o pojemności 50 - 70 cm³. Zelecany typ foremki przedstawiono na rys. 1.



Rys.1 Foremka do odlwania "pereł"

Podstawkę szamotową stosowaną przy odlwaniu "pereł" przedstawiono na rys. 2.

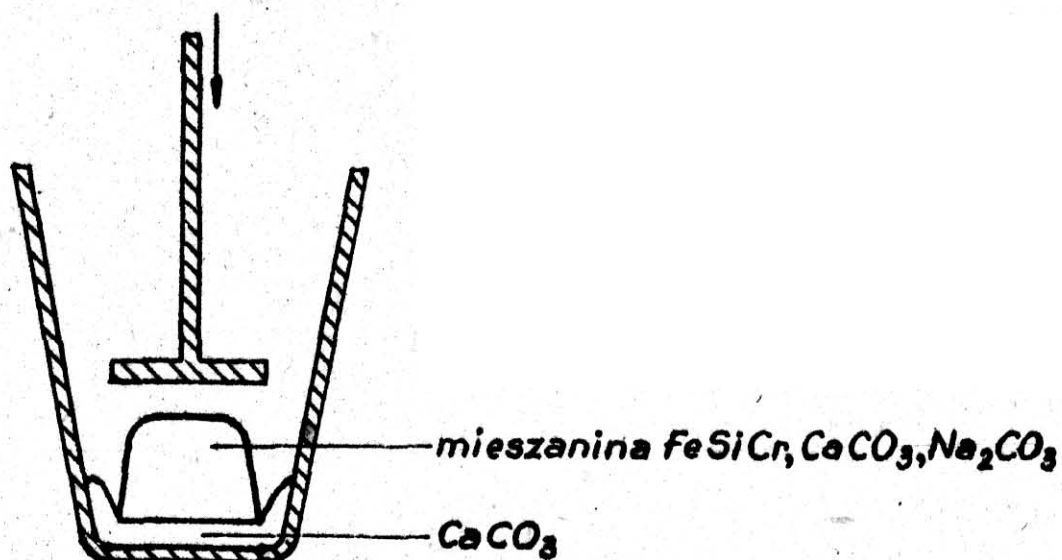


Rys.2 Podstawka szamotowa

2.3. Odczynniki

- a/ Węgiel wapniowy, cz.d.a.
- b/ Węgiel sodowy, cz.d.a.
- c/ Czteroboran litowy bezwodny, cz.d.a.
- d/ Jodek potasowy, cz.d.a.
- e/ Tlenek lantanowy, cz.d.a.
- f/ Kwas solny /1,18/, roztwór 1+1.

2.4. Przygotowanie próbek żelazokrzemochromu do analizy. W tyglu platynowym /pojemności 50 - 70 cm³/, przeznaczonym do stapienia próbki umieścić 1,5 g CaCO₃ /±0,0002 g/. Tłoczkiem o średnicy mniejszej niż średnica dna tygla zrobić w węglanie wapniowym niewielkie wgłębienie. Do drugiego tygla /niekoniecznie platynowego/ wprowadzić: 0,5 g CaCO₃ /±0,0002 g/, 0,5 g Na₂CO₃ /±0,0002 g/ i 0,2 g próbki żelazokrzemochromu /±0,0002 g/ o średnicy ziarna poniżej 250 μm. Po 5 min. mieszania łyżeczką, przesytać zawartość tygla do przygotowanego wgłębienia w węglanie wapniowym w tyglu platynowym tak, aby utworzony z materiału stożek nie dotykał ścianek tygla. Za pomocą tłoczka ostrożnie uformować stożek ścięty /rys. 3/.



Rys.3 Sposób umieszczenia próbki FeSiCr w tyglu platynowym

Tak przygotowany tygiel z materiałem ogrzewać w małym płomieniu palnika Meckera przez 5 min., następnie przykryć tygiel przykrywką platynową, zwiększyć płomień palnika do pełnego i kontynuować ogrzewanie do momentu zakończenia reakcji utleniania /około 3 min./ Zdjąć przykrywkę i przeżyć zawartość tygla w piecu silitowym w temperaturze $1200^{\circ}C$ przez 15 min. Po ostudzeniu tygla doważyć do niego 0,05 g KJ / $\pm 0,0001$ g/, 5 g $Li_2B_4O_7$ / $\pm 0,001$ g/ i 0,8 g La_2O_3 / $\pm 0,0002$ g/. Stopianie prowadzić w dwóch etapach:

E t a p I - 10 min. nad palnikiem lub w piecu silitowym w temperaturze $900^{\circ}C$.

E t a p II - 15 min. w piecu silitowym w temperaturze $1200^{\circ}C$.

Podczas II etapu, po 5 i 10 min. stopianie wyjąć tygiel z pieca i zawartość wymieszać przez zawirowanie. Stopiony materiał odlewać do umieszczonej na szematowej podstawce foremki /wg 2.2.2./ uprzednio rozgrzanej wraz z podstawką w piecu. Czas ogrzewania foremki z podstawką w temperaturze $1200^{\circ}C$ wynosi około 5 min. Po upływie około 5 min. po odlaniu "perłę" wyjąć z foremki. Użyte tygla i foremki platynowe czyścić przez odpowiednie długie zanurzenie w gorącym roztworze kwasu solnego /1+1/.

2.5. Wykonanie oznaczeń.

2.5.1. Warunki pomiarowe. Parametry pracy spektrometru rentgenowskiego ustalić zgodnie z zaleceniami instrukcji obsługi posiadanego przyrządu. Warunki pomiarowe podane w tabl. 2 mają charakter orientacyjny i dotyczą spektrometru sekwencyjnego typu PW 1450 AHP firmy Philips, wyposażonego w lampę z anodą chromową /lub złotą/.

Z uwagi na to, że wyniki pomiarów - jak stwierdzono - nie zależą w sposób krytyczny od napięcia i prądu lampy rentgenowskiej spektrometru, pomiarów można dokonywać przy użyciu innych typów spektrometrów, bez zmiany lub z niewielką korektą warunków pracy.

Tabela 2

Pierwiastek	Kąt 2θ	Kryształ	Detektor	Generator		Czas pomiaru s	Dyskryminator wysokości impulsów x/ próg dolny/próg górny
			Kolimator	kV	mA		
Si	109,21	PE	$\frac{F1}{550 \mu m}$	50	40	20	150/700
Cr	69,29	LiF 200	$\frac{F1}{550 \mu m}$	20 ^{xx} / 50 ^{xx}	10 ^{xx} / 40 ^{xx}	10	150/450

x/ Wartości progów podano w skali od 0 do 1000 jednostek /nastawianych na dziesięciobrotowym potencjometrze/. Skala 1000 działek odpowiada zakresowi od 0,3 do 10 V.
xx/ Dotyczy lampy z anodą złotą.

2.5.2. Wzorce podstawowe. Należy posiadać serię wzorców /przynajmniej 5/ o stopniowanej zawartości oznaczonych pierwiastków w żelazokrzemochromie. W przypadku braku wzorców o ustalonym składzie chemicznym /np. NBS, BCS, IMZ/ należy wykorzystać próbki kontrolne, wykonane do tego celu w laboratorium i analizowane metodami chemicznymi; wskazane jest przeprowadzenie analizy składu chemicznego tych próbek w kilku laboratoriach. Wzorce podstawowe służą do ce-

chowania aparatury i ustalenia przebiegu podstawowych wykresów analitycznych. Przygotowanie próbek wzorców /podwójnych - z równoległych odważek/ do pomiaru w spektrometrze przebiega wg 2.4. Okres przechowywania "pereł" w eksykatorze nie powinien być dłuższy niż cztery tygodnie.

2.5.3. Podstawowy wykres analityczny. Dla każdego wzorca podstawowego /wykonanego podwójnie/ należy trzykrotnie wykonać pomiary natężenia promieniowania charakterystycznego obu oznaczanych pierwiastków, a następnie - po uśrednieniu wyników - sporządzić wykresy analityczne. Wykresy należy wykonać, wykorzystując równanie regresji liniowej, na podstawie znanego składu chemicznego wzorców podstawowych i uśrednionych wartości wskazań przyrządu.

Równanie regresji liniowej ma postać:

$$Y = aX + b$$

gdzie: Y - zawartość procentowa oznaczanego pierwiastka

X - wskazanie spektrometru: napięcie - mV lub liczba zliczeń impulsów - N

a - współczynnik regresji

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

Wartość współczynników a i b wylicza się następująco:

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

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

gdzie: m - liczba użytych wzorców żelazokrzemochromu

X_i - uśredniony wynik pomiaru natężenia promieniowania charakterystycznego oznaczanego i-tego pierwiastka

Y_i - zawartość procentowa pierwiastka w i-tym wzorcu żelazokrzemochromu

2.5.4. Korekcja wykresów analitycznych. Pomiary "kontrolnych" próbek wzorców podstawowych /względnie próbek korekcyjnych/ należy wykonywać w określonych odstępach czasu wg posiadane-go doświadczenia, jednak nie rzadziej niż co 4 h. Jeśli wartość średnia otrzymanych wyników różni się mniej niż o jedno odchylenie standardowe od wartości początkowej, potrzeba korekty nie zachodzi. W innych przypadkach należy dokonać korekty wykresu wzorcowego.

2.6. Wykonanie analizy. Dla każdej partii żelazokrzemochromu o nieznanym składzie chemicznym sporządzić po dwie próbki do analizy wg 2.4. /próbki z równoległych odważek/. Pomiary natężenia promieniowania wykonać na liniach K α , stosując parametry podane w tabl. 2 lub wg instrukcji innego spektrometru.

2.7. Obliczanie wyników. Zawartości procentowe oznaczanych pierwiastków /Si, Cr/ wyliczyć jednym z poniższych sposobów:

- uśrednione wyniki z co najmniej trzech pomiarów dla każdego oznaczanego pierwiastka w próbce wstawić do równania wg 2.5.3. i obliczyć zawartości procentowe pierwiastków w próbce;
- obliczyć średnią arytmetyczną wskazań przyrządu dla poszczególnych pierwiastków, a następnie z wykresów lub tablic odczytać odpowiadające im zawartości procentowe.

2.8. Dopuszczalne różnice między równoległymi oznaczeniami nie mogą przekroczyć wartości podanych w tabl. 3.

Tablica 3

Pierwiastek	Zakres zawartości pierwiastka, %	Dopuszczalna różnica między równoległymi oznaczeniami, % abs.
Si	18 do 25	0,20
	powyżej 25 do 35	0,25
	powyżej 35 do 45	0,30
Cr	28 do 35	0,25
	powyżej 35 do 45	0,30

Wartości różnic między równoległymi oznaczeniami wyznaczono przy założeniu, że

$$c \approx 3\delta$$

c - zawartość procentowa pierwiastka, odpowiadająca różnicy stężeń między równoległymi oznaczeniami,

δ - odchylenie standardowe.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-83/0602-52

1. Instytucja opracowująca projekt normy - Instytut Metalurgii Żelaza, Gliwice

2. Normy związane

BN-80/0602-49 Analiza spektralna żelazostopów. Rentgenofluorescencyjna metoda oznaczenia Cr, Si i Al w żelazochromie.

3. Zalecenia międzynarodowe i dane literaturowe

- ISO, Dokument TC 132/SC 2, N 231E "Ferrous alloys - Chemical analysis", 1980
- Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Band 4, Schiedsanalysen, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, 1955

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