

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-75
	Metale wysokiej czystości Kadm	0899-05
		50 Grupa katalogowa III 50-50

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest kadm wysokiej czystości w postaci wlewków, prętów drutów i granulek.

1.2. Zakres stosowania. Kadm wysokiej czystości stosuje się w przemyśle elektronicznym lub do innych celów.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od składu chemicznego rozróżnia się trzy gatunki kadmu:

- Cd 6N o zawartości Cd minimum 99,9999%,
- Cd 5N5 o zawartości Cd minimum 99,9995%,
- Cd 5N o zawartości Cd minimum 99,999%.

2.2. Przykład oznaczenia wlewka z kadmu wysokiej czystości o zawartości Cd minimum 99,999%:

WLEWEK Cd 5N BN-75/0899-05

3. WYMAGANIA

3.1. Powierzchnia wlewków, prętów, drutów, i granulek powinna być błyszcząca, gładka, bez pęknięć, odłamań, wyszczerbień, plam oraz obcych wtrąceń.

3.2. Wymiary

3.2.1. Wymiary wlewków należy uzgodnić między wytwórcą i zamawiającym.

3.2.2. Wymiary prętów powinny wynosić:
Średnica - 5,0; 6,0; 10,0 $\pm 0,5$ mm,
długość - 300 mm.

Dopuszcza się produkcję prętów o innych wymiarach po uprzednim uzgodnieniu między zamawiającym i wytwórcą.

3.2.3. Średnice drutów powinny wynosić 0,9; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 $\pm 0,1$ mm.

Dopuszcza się produkcję drutów o innych średnicach po uprzednim uzgodnieniu między zamawiającym i wytwórcą.

3.2.4. Średnice granulek powinny wynosić od 0,5 do 6 mm.

Dopuszcza się produkcję granulek o innych wymiarach po uprzednim uzgodnieniu między zamawiającym i wytwórcą.

3.3. Skład chemiczny kadmu wysokiej czystości podano w tabl.1.

Tablica 1

Gatunek		Skład chemiczny									
		Cd, % min	Dopuszczalne zanieczyszczenia ppm ¹⁾								
Znak	Cecha		Pb	Sn	Ni	Bi	Al	Cu	In	Ag	ogółem
Cd 99,9999	Cd 6N	99,9999	-	-	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	1
Cd 99,9995	Cd 5N5	99,9995	1	0,5	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	5
Cd 99,999	Cd 5N	99,999	1	1	1	1	1	1	1	1	10

¹⁾ Inne zanieczyszczenia niewykrywalne w warunkach analizy wg 5.5. Dopuszcza się produkcję kadmu wysokiej czystości o innej zawartości zanieczyszczeń przy zachowaniu warunków, że suma ich nie przekroczy dopuszczalnej maksymalnej wartości.

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych

Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych METALE dnia 30 kwietnia 1975 r. jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu od dnia 1 stycznia 1976 r. (Dz. Norm. i Miar nr 19/1975 poz. 68)

3.4. Cechowanie. Do każdego wlewka, pręta i każdego jednostkowego opakowania drutu i granulek należy przymocować przywieszkę zawierającą co najmniej:

- a) znak wytwórcy,
- b) cechę materiału,
- c) numer partii,
- d) masę netto,
- e) datę produkcji.

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Każdy wlewk, pręt oraz nawinięty na szpulę winidurową drut należy pakować do woreczków polietylenowych, zaś granulki do woreczków lub słoików polietylenowych. Masa jednostkowego opakowania granulek powinna wynosić co najmniej 1000 g. Opakowane wlewki, pręty, szpule drutu i granulki należy umieścić w skrzynkach drewnianych i uszczelnić watą celulozową dla zabezpieczenia ich przed mechanicznym uszkodzeniem. Na każdej skrzynce należy umieścić przywieszkę zawierającą dane wg 3.4a) ÷ e).

4.2. Przechowywanie. Wlewki, pręty, druty, granulki opakowane wg 4.1 należy przechowywać w czystych i suchych pomieszczeniach wolnych od wilgoci oraz szkodliwych par i gazów.

4.3. Transport. Wlewki, pręty, druty i granulki należy przewozić czystymi i krytymi środkami transportowymi z zachowaniem obowiązujących przepisów w transporcie kolejowym i samochodowym.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

- a) sprawdzenie powierzchni,
- b) sprawdzenie wymiarów,
- c) sprawdzenie składu chemicznego.

5.2. Partia. Partię stanowi kadm wysokiej czystości, jednej postaci, jednego gatunku i pochodzący z jednego wytopu. Masy partii nie ogranicza się.

5.3. Pobieranie próbek

5.3.1. Próbkki do sprawdzenia powierzchni. Sprawdzeniu powierzchni podlegają wszystkie wlewki, pręty i druty wchodzące w skład partii. Granulki sprawdza się pobierając próbkę w ilości 50g przez odsypanie z trzech słoików.

5.3.2. Próbkki do sprawdzenia wymiarów. Sprawdzeniu wymiarów podlegają wszystkie pręty i druty. Wymiary wlewków gwarantuje dostawca.

5.3.3. Próbkki do sprawdzenia składu chemicznego należy pobrać przez nawiercenie trzech wlewków wiertłem z węgla spiekaneego w trzech miejscach. Następnie wióry należy przemyć dwukrotnie w benzynie i w alkoholu etylowym, trawić w mieszaninie kwasu solnego i octowego, przepłukać wielokrotnie wodą destylowaną i wysuszyć. Z trzech prętów należy pobrać próbkę przez nacięcie obu końców nożem o ostrzu ze stali szybko tnącej. Próbkę dru-

tu należy odciąć nożem o ostrzu ze stali szybko tnącej. Masa uśrednionych przez wymieszanie próbek powinna wynosić 30 g. Średnią próbkę granulek należy pobrać odważając 30 g kadmu z trzech woreczków lub słoików. Na woreczku z folii należy umieścić:

- a) nazwę zamawiającego,
- b) cechę wyrobu,
- c) postać,
- d) numer partii,
- e) datę pobrania próbki.

5.4. Opis badań

5.4.1. Sprawdzenie powierzchni przeprowadza się nieuzbrojonym okiem.

5.4.2. Sprawdzenie wymiarów przeprowadza się przyrządami zapewniającymi wymaganą dokładność.

5.4.3. Sprawdzenie wymiarów granulek przeprowadza się metodami uzgodzonymi na próbce pobranej wg 5.3.1.

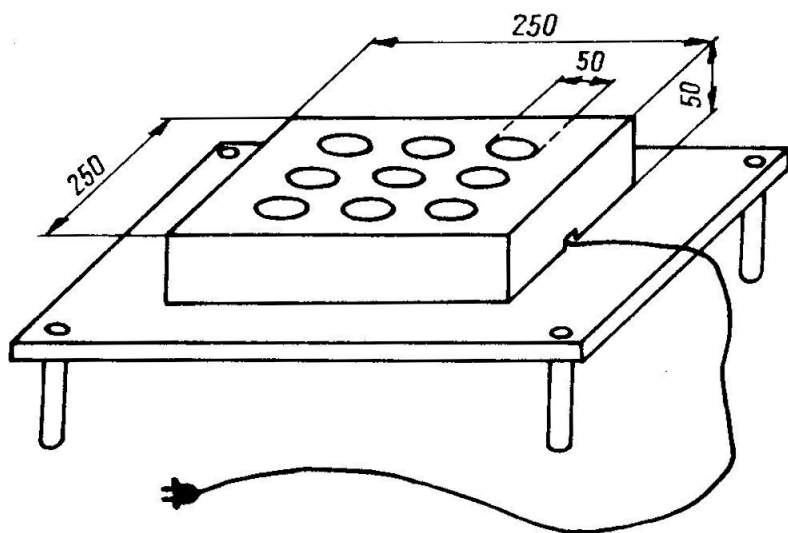
5.4.4. Sprawdzenie zawartości ołowiu, cyny, niklu, bizmutu, aluminium, miedzi, indu i srebra

5.4.4.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki kadmu w rozcieńczonym kwasie azotowym, odparowanie do sucha, wyprażenie w temperaturze 400°C w piecu muflowym, wymieszanie otrzymanego tlenku z grafitem zawierającym nośnik. Wzbudzenie widma wzorców i badanych próbek w łuku prądu zmiennego oraz rejestracja na płycie fotograficznej. Wykreślenie krzywych analitycznych dla poszczególnych pierwiastków w oparciu o pomiary fotometryczne zaczerpniętych linii analitycznych w próbkach wzorcowych. Odczytanie krzywych analitycznych zawartości oznaczanych zanieczyszczeń w próbce na podstawie pomiarów zaczerpniętych linii wykonanych w warunkach analogicznych dla próbek wzorcowych.

5.4.4.2. Aparatura i urządzenia - wg tabl.2.

Tablica 2

Nazwa	Opis
Generator łuku prądu zmiennego	np. ABR-3
Aparatura spektralna	spektrograf średniej dyspersji np. FGS-2
Praownice, zlewki	kwarcowe
Promiennik podczerwieni	-
Buteleczki do przechowywania wzorców	polietylenowe
Komora	ze szkła organicznego
Piec elektryczny	grafitowy lub teflonowy o mocy 800÷1000 W, zasilany przez autotransformator (rysunek)
Piec mufłowy	elektryczny
Moździerz	np. agatowy lub teflonowy
Mikrofotometr	np. MF-2
Spektroprojektor	np. SP-18



BN-75/0899-05

Piec elektryczny

5.4.4.3. Materiały pomocnicze i odczynniki - wg tabl. 3.

Tablica 3

Nazwa	Opis
Kwas azotowy	- sp.cz. stężony (1,4) roztwór (1+2)
Tlenek kadmowy	- sp.cz.
Kadm	- sp.cz.
Tlenek ołowiawy	- sp.cz.
Tlenek cynawy	- sp.cz.
Tlenek niklawy	- sp.cz.
Trójtlenek bizmutu	- sp.cz.
Trójtlenek glinu	- sp.cz.
Trójtlenek miedziowy	- sp.cz.
Trójtlenek indu	- sp.cz.
Tlenek srebrowy	- sp.cz.
Alkohol etylowy	
Wywoływacz	
Roztwór A:	- 4 g. metolu, 40 g bezwodnego siarczynu sodowego, 12 g hydrochinonu i 9 g bromku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i uzupełnić wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm ³
Roztwór B:	- 50 g węglanu sodowego rozpuścić w wodzie destylowanej i uzupełnić wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm ³
Utrwalacz	- 400 g tiosiarczynu sodowego, 25 g pirosiarczynu sodowego rozpuścić w 1 dm ³ wody destylowanej
Kąpiel hartująca	- 500 g alunu chromowo-potasowego rozpuścić na gorąco w 1 dm ³ wody destylowanej
Proszek grafitowy	- sp.cz. np. SU-601 firmy Topolcany z domieszką 5 procent chlorku sodowego
Elektrody	- grafitowe np. SU-202 i SU-305
Płyty fotograficzne	- np. Blau Rapid firmy ORWO

5.4.4.4. Przygotowanie wzorców. Odważyć 0,020 g tlenku ołowiawego, 0,026 g tlenku cynawego,

0,026 g tlenku niklawego, 0,022 g trójtlenku bizmutu, 0,038 g trójtlenku glinu, 0,025 g tlenku miedziowego, 0,024 g trójtlenku indu i 0,020 g tlenku srebrowego, dodać 5 cm³ alkoholu i utrzyć w moździerz agatowym z 1,737 g tlenku kadmowego. Po utarciu alkohol odparować promiennikiem. Mieszaninę zawierającą po 1 procentie każdego zanieczyszczenia umieścić w butelce polietylenowej (mieszanina I). Kolejne wzorce przygotować przez odpowiednie rozcieńczenie czystym tlenkiem kadmowym wg tabl.4.

Tablica 4

Nr wzorca	Nr mieszaniny wyjściowej	Ilość mieszaniny wyjściowej g	Ilość tlenku kadmu sp.cz. g	Stężenie pierwiastków we wzorcach %
I	-	-	-	1,0
II	I	0,750	1,750	0,3
III	II	1,000	2,000	0,1
IV	III	0,750	1,750	0,03
V	IV	1,000	2,000	0,01
VI	V	1,500	3,500	0,003
VII	VI	3,000	6,000	0,001
VIII	VII	3,000	7,000	0,0003
IX	VIII	3,000	6,000	0,0001
X	IX	2,250	5,250	0,00003

Każdy z otrzymanych wzorców łączyć z proszkiem grafitowym SU-601 z dodatkiem 5 procent chlorku sodowego w stosunku 1:1 i ucierać 30 min z dodatkiem alkoholu etylowego, a następnie odparować pod promiennikiem, ucierać ponownie i umieszczać w butelkach polietylenowych.

5.4.4.5. Przygotowanie aparatury spektralnej. Aparaturę przygotować wg parametrów podanych w tabl. 5.

Tablica 5

Warunki analityczne dla spektrografu PGS-2	
Aparatura i czynności	Określenie warunków
Zakres widma	220 + 460 nm
Oświetlenie szczeliny	trójsoczewkowe
Przesłona	5
Szerokość szczeliny	0,010 mm
Wysokość szczeliny	1 mm
Kąt skrzywienia siatki	$\alpha = 4,48$
	$F = 10,6$
	$\varphi = 5,10$
Przesłona przystawki szczelinowej	1 z S 10
Międzyelektrodowa przerwa analityczna	2 mm
Płyty fotograficzne	Blau Rapid firmy ORWO
Wzbudzenie widma	łuk prądu zmiennego o natężeniu 10 A

cd. tabl. 5

Warunki analityczne dla spektrografu PGS-2	
Aparatura i czynności	Określenie warunków
Czas naświetlania	60 s
Proces fotograficzny	roztwory A i B wywoływacza przygotowane wg 5.4.4.3 zmieszać z wodą w stosunku 1:1:2; temperatura kąpieli fotograficznej $19 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$; czas wywoływania 40 s; po przemyciu wodą hartować płytę w ciągu 30 s i utrwalić w ciągu 15 min; płytę wypłukać w bieżącej wodzie i wysuszyć
Mikrofotometr	MF-2
Szerokość szczeliny	0,04 mm
Wysokość szczeliny	10 mm
Skala odczytów wychyleń galwanometru	W

5.4.4.6. Wykonanie oznaczania. Odważyć 1 g kadmu do zlewki kwarcowej pojemności 50 cm^3 , dodawać małymi porcjami około 5 cm^3 roztworu kwasu azotowego (1+2). Po zakończeniu burzliwej reakcji umieścić zlewki z próbką i próbką ślepa na piecu grafitowym, odparować powoli do uzyskania białego, suchego osadu azotanu kadmowego. Następnie zlewki z suchym osadem włożyć do nienagrzanego pieca muflowego i po osiągnięciu temperatury 400°C prażyć około 30 min (dla usunięcia tlenków azotu). Po wyjęciu z pieca i ostudzeniu zlewek z osadem tlenku kadmowego, próbki dokładnie ujednorodnić przez dokładne wymieszanie przecikiem szklanym. Odważyć do kraterków elektrod grafitowych 3 razy po 40 mg mieszaniny tlenku kadmowego otrzymanego z prażenia próbki, z grafitem zawierającym 5 procent chlorku sodowego (mieszanina (1+1), wzorców i ślepej próbki. Po przygotowaniu aparatury zgodnie z tabl.5 założyć płytę fotograficzną do kasety spektrograficznej. Zamocować w statywie spektrografu elektrody i nastawić za pomocą szablonu lub systemu projekcyjnego międzyelektrową przerwę analityczną na 2 mm. Po ustawieniu układu elektrod w osi optycznej spektrografu, wzbudzić próbkę do świecenia załączając poprzez wyłącznik zegarowy generator łuku na 61,5 s. Na płytę naświetlać kolejno trzykrotnie widmo każdego wzorca oraz analizowanej próbki. Po wykonaniu spektrogramów poddać płytę procesowi obróbki fotograficznej, przy czym temperatura kąpieli fotograficznej powinna wynosić $19 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Zanurzona do wywoływacza płyta powinna być jednocześnie pokryta roztworem na całej powierzchni. Dla równomiernego mieszania roztworu wywoływacza należy kuwetę jednostajnie kołysać. Czas wywoływania powinien wynosić 40 s. Następnie przerwać proces wywoływania przez intensywne płukanie wodą i hartować płytę w ciągu 30 s. Obraz widma utrwalic przetrzymując płytę w utrwalaczu przez około 15 min, po czym płukać w strumieniu wody i wysuszyć. Podczas suszenia płyty zwracać baczną uwagę na to, aby powietrze w pomieszczeniu było wolne od pyłu. Nas-

tępnie fotometrować za pomocą mikrofotometru zaczernienia linii spektralnych podanych w tabl.6.

Tablica 6

Pierwiastek	Điugość linii, nm
Pb	283,3
Sn	286,3
Ni	300,2
Bi	306,7
Al	308,2
Cu	324,7
In	325,6
Ag	328,0

Pomiar zaczernień linii rozpocząć po upływie około 15 min od chwili włączenia mikrofotometru do sieci. W ciągu tego czasu reguluje się ostrość obrazu kliszy na ekranie mikrofotometru oraz ustawić linie spektralne na płycie fotograficznej równolegle do szczeliny mikrofotometru.

5.4.4.7. Obliczanie wyników. Dla każdego zarejestrowanego widma obliczyć różnicę zaczernień (ΔW) oznaczanych pierwiastków oraz tła wg wzoru

$$\Delta W = W_a - W_t$$

w którym:

W_a - zaczernienie linii analitycznej oznaczonego pierwiastka,

W_t - zaczernienie tła.

Następnie sporządzić wykres dla każdego pierwiastka na papierze jednostronnie logarytmicznym w układzie współrzędnych ΔW -lgc odkładając na osi odciętych logarytm zawartości pierwiastka we wzorcu w ppm, a na osi rzędnych wartości ΔW . Z wykresów odczytać na osi odciętych zawartość oznaczanych zanieczyszczeń w ppm dla tlenku kadmowego. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną z 3 pojedynczych oznaczeń. Zawartość poszczególnych zanieczyszczeń w ppm obliczyć przez pomnożenie faktora $\frac{\text{CdO}}{\text{Cd}} = 1,14$ i odczytu z wykresu.

5.4.4.8. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać $\pm 15\%$.

5.4.4.9. Precyzja metody - wg tabl.7.

Tablica 7

Pierwiastek	Zawartość średnia $\times 10^{-4}$, %	Odchylenie standardowe S	Współczynnik wariancji V	Liczba oznaczeń
Pb	1,0	0,1400	14,00	20
Sn	1,0	0,1440	14,40	20
Ni	1,05	0,2350	22,38	20
Bi	1,05	0,2350	22,38	20
Al	1,0	0,1960	19,60	20
Cu	1,05	0,2090	19,80	20
In	1,0	0,1900	19,00	20
Ag	1,1	0,1655	15,05	20

5.5. Pozostałe zanieczyszczenia. Zanieczyszczenia nie ujęte w tabl.1 nie powinny być wykrywalne metodą bezpośredniej analizy spektralnej, przy zastosowaniu następujących warunków:

- wielkość próbki - 40 mg, którą należy spalać przy zamkniętej szczelinie do zaprzestania wydzielania się gęstego dymu pochodzącego ze spalania kadmu.
- elektrody - dolna - anoda np. SU-305,
- górna - katoda np. SU-202,
- odległość między elektrodami - 3 mm,
- łuk prądu stałego $U = 220 \text{ V}$, $I = 10 \text{ A}$,
- spektrograf np. ISP-28,
- oświetlenie szczeliny - trójsoczewkowe,

- czas naświetlania - 40 s,
- szerokość szczeliny spektrografu - 0,010 mm,
- klisza Blau Rapid ORWO,
- obróbka fotograficzna wg 5.4.4.6.

5.6. Ocena wyników badań. Jeżeli wlewki, pręty, druty i granulki nie spełniają wymagań wg 3.1, 3.2, lub 3.3 partię wlewków, prętów, drutów i granulek należy uznać za niezgodną z wymaganiami normy.

5.7. Zaświadczenie o jakości. Do każdej partii wlewków, prętów, drutów i granulek należy dołączyć atest wg BN-74/0809-01 p. 2.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.

2. Normy i dokumenty związane
BN-74/0809-01 Metale nieżelazne. Zaświadczenie jakości i atest

3. Autorzy projektu normy - mgr Zofia Sokołowska, mgr Anna Kędzióra - Zakład Doświadczalny Huty Aluminium Skawina, mgr inż. Anna Bojanowska - Instytut Metali Nieżelaznych Gliwice.