

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-79 <hr/> 0828-09
	Miedź Oznaczanie zawartości tlenu	
	Grupa katalogowa III 59	

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości tlenu w miedzi metodą redukcyjnego topienia oraz metodą metalograficzną.

1.2. Zakres stosowania metod

- metody redukcyjnego topienia 10 - 1000 ppm,
- metody metalograficznej 150 - 1000 ppm (1500 ppm).

W analizach rozjemczych należy stosować wysokotemperaturową metodę redukcyjnego topienia, a metodę metalograficzną jako w zasadzie półilościową dopuszcza się do bieżącej kontroli, w przypadkach gdy nie jest wymagana duża dokładność oznaczania.

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Metoda redukcyjnego topienia

2.1.1. Zasada oznaczania. Stopienie próbki w grafitowym tyglu, w próżni lub w atmosferze gazu obojętnego, w celu zredukowania tlenków. Oznaczanie tlenku wydzielonego w postaci gazowego tlenku węgla na podstawie pomiaru absorpcji pasma CO w podczerwieni lub po utlenieniu CO do CO₂ na podstawie pomiaru przewodnictwa cieplnego CO₂.

Stosuje się dwa warianty metody:

- a) metodę wysokotemperaturową, tj. bez kąpieli, w temperaturze powyżej 2000°C,
- b) metodę z kąpielą wstępną, w temperaturze 1450°C.

2.1.2. Aparatura. Analizator tlenu w metalach składający się z:

- a) pieca do topienia metali w próżni lub atmosferze gazu obojętnego,
- b) układu pomiarowego wraz z zapisem wyniku analitycznego,
- c) układu cechowania,

2.1.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas octowy (1,05).
- b) Kwas fosforowy (1,70).
- c) Kwas azotowy (1,40).
- d) Alkohol metylowy.

e) Roztwór trawiący: 6 części obj. kwasu octowego, 3 części obj. kwasu fosforowego, 1 część obj. kwasu azotowego.

f) Eter.

g) Topnik beztlenowy CuNi15Cr0,6 zawierający maksimum 0,001% tlenu oraz nie więcej niż 0,01% łatwo palnych zanieczyszczeń metalicznych.

h) Azot o czystości 99,99% lub argon o czystości 99,99%.

i) Tlenek miedziowy proszek, cz. d. a., wstępnie wyprażony w atmosferze azotu lub tlenek miedziowy na bazie ziem rzadkich, granulowany.

j) Nadchloran magnezu bezwodny - anhydron,

k) Azbest sodowany - askaryt.

2.1.4. Pobieranie i przygotowanie próbek

2.1.4.1. Pobieranie próbek z wlewków i odlewów. Próbkę ogólną należy pobrać w postaci plastra o grubości 8 ÷ 10 mm, prostopadle do osi wlewką lub odlewu. Jako średnią próbkę laboratoryjną należy wyciąć z plastra pręt o przekroju kwadratu. Próbki analityczne należy wytoczyć ze środka pręta wg 2.1.4.3 i w około 1/4 długości, licząc od końców pręta. Liczba próbek analitycznych nie może być mniejsza od dwu, jeśli normy przedmiotowe nie przewidują inaczej.

2.1.4.2. Pobieranie próbek z wyrobów przerabianych plastycznie. Próbkę ogólną pobrać w postaci odcinków co najmniej z dwu różnych miejsc drutu, pręta, blachy, rur lub innego wyrobu profilowego. Próbki analityczne należy wyciąć lub wytoczyć z próbki ogólnej wg 2.1.4.3. Liczba próbek analitycznych nie może być mniejsza od dwu, jeśli normy przedmiotowe nie przewidują inaczej.

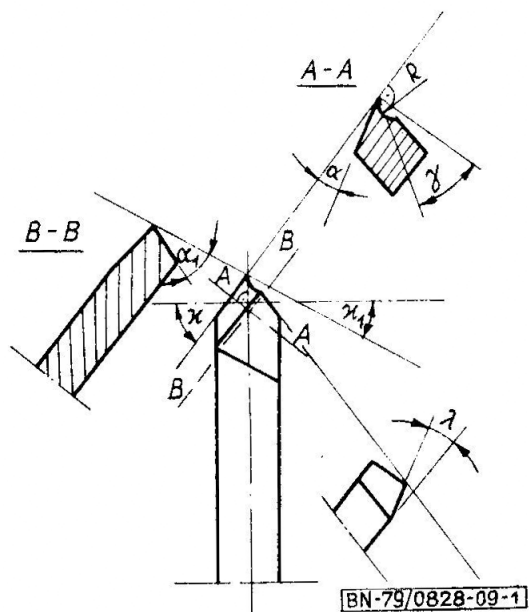
2.1.4.3. Przygotowanie próbek. Odważkę próbki należy pobrać odpowiednio do rodzaju urządzenia analitycznego i spodziewanej zawartości tlenu. Przy metodzie wg 2.1.1 a) dla miedzi zawierającej poniżej 0,04% tlenu przygotować próbkę o masie około 1 g i wymiarach około $\varnothing 6 \times 4,5$ mm, przy metodzie 2.1.1 b) należy stosować 0,2 ÷ 5 g w zależności od przewidywanej zawartości tlenu.

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych
 Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych METALE
 dnia 28 kwietnia 1979 r. jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1980 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 16/1979 poz. 83)

Próbkę wyciętą z reprezentatywnego miejsca materiału należy stoczyć na sucho do odpowiednich wymiarów, przestrzegając aby temperatura powierzchni próbki nie przekraczała 40°C . W końcowej fazie toczenia należy stosować następujące parametry obróbki:

- szybkość skrawania 20 ± 25 m/min,
- głębokość skrawania $0,5 \pm 0,1$ mm.

Zaleca się stosowanie noża ze stali szybko tnącej, wyprofilowanego wg rys. 1.



Rys. 1. Nóż tokarski imakowy, wygięty, prawy, wyprofilowany do toczenia miedzi

Orientacyjne wartości kątów części roboczej noża:

kąt przystawienia	$\alpha = 60^{\circ}$,
pomocniczy kąt przystawienia	$\alpha_1 = 20^{\circ}$,
kąt natarcia	$\gamma = 30^{\circ}$,
kąt przyłożenia	$\alpha = 15^{\circ}$,
pomocniczy kąt przyłożenia	$\alpha_1 = 8^{\circ}$,
kąt nachylenia głównej krawędzi skrawającej	$\lambda = -4^{\circ}$.

Próbka powinna mieć jasną, gładką powierzchnię oraz nie może mieć zewnętrznych ani wewnętrznych wad.

Dla miedzi zawierającej poniżej 100 ppm tlenu stopień gładkości powierzchni bocznych i czołowych powinien wynosić 5.

Próbkę należy odtłuścić w alkoholu metylowym, następnie w eterze, wysuszyć i zważyć z dokładnością do 0,001 g i niezwłocznie analizować. W przypadku gdy próbka nie jest analizowana w dniu przygotowania lub kształt jej uniemożliwia obróbkę mechaniczną, próbkę wytrawić w roztworze trawiącym świeżo przygotowanym przez 60 s, następnie szybko i dokładnie przemyć wodą destylowaną, odtłuścić i wysuszyć.

Wszystkie czynności z próbką należy wykonywać przy użyciu odtuszczonej pincety.

2.1.5. Metoda wysokotemperaturowa

2.1.5.1. Przygotowanie aparatury. Przy zastosowaniu analizatora tlenu RO-16, RO-17 (Leco) należy:

a) nastawić napięcie transformatora zasilającego piec tak, aby natężenie prądu grzewczego płynącego przez tygiel z próbką mieściło się w granicach $0,65 \pm 0,75$ kA,

b) napełnić szklane pojemniki świeżymi odczynnikami, tj. tlenkiem miedziowym, anhydronem, askarytem,

c) wycechować analizator przy użyciu wzorca miedzi o zawartości tlenu zbliżonej do zawartości tlenu w materiale analizowanym.

Przy oznaczaniu tlenu w miedzi beztlenowej ślepa próbka nie powinna przekraczać 4 ppm (w liczbach bezwzględnych).

Dopuszcza się stosowanie innych, wysokotemperaturowych analizatorów tlenu, w przypadku gdy wyniki oznaczania zgodne są z wartościami atestowym, we wzorcach miedzi.

2.1.5.2. Wykonanie oznaczania. Wprowadzić próbkę przygotowaną wg 2.1.4.3 do pieca analizatora i wykonać oznaczenie tlenu ściśle wg instrukcji obsługi urządzenia.

2.1.6. Metoda z użyciem kąpieli wstępnej

2.1.6.1. Przygotowanie aparatury. Przy stosowaniu analizatorów z regulowaną temperaturą pieca należy:

a) odgazować piec w temperaturze 2000°C do uzyskania minimalnej stabilnej ślepej próby. Przy oznaczaniu tlenu w miedzi beztlenowej wartość jej nie powinna przekraczać $0,007 \text{ cm}^3 \text{ CO}$ na 1 min co odpowiada $5,0 \mu\text{g}$ tlenu na 1 min. Obniżyć temperaturę pieca do 1500°C i wycechować analizator gazem wzorcowym,

b) wprowadzić topnik w ilości 1,5 raza większej niż łączna masa próbek i odgazować go. Obniżyć temperaturę do 1450°C i wykonać ślepa próbę; wartość jej powinna być zbliżona do podanej w poz. a),

c) do odgazowanej kąpieli wprowadzić próbkę miedzi z atestowaną zawartością tlenu. Ekstrakcję gazu prowadzić kilka minut do momentu, gdy ilość wydzielonego gazu będzie odpowiadała wartości ślepej próby.

2.1.6.2. Wykonanie oznaczania. Oznaczenie tlenu w próbce przeprowadzić analitycznie do oznaczania w próbce wzorcowej.

2.1.7. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu należy odczytać lub obliczyć w procentach z uwzględnieniem odważki i wielkości ślepej próby. Przy oznaczaniu tlenu w miedzi beztlenowej należy uwzględnić w obliczeniach tlen powierzchniowy w ilości $0,3 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

2.2. Metoda metalograficzna

2.2.1. Zasada oznaczania polega na porównaniu obrazu mikroskopowego zgładów badanych próbek z wzorcowymi mikrografiami.

2.2.2. Pobieranie próbek

2.2.2.1. Pobieranie próbek z wlewków i odlewów. Próbki należy pobrać w odległości co najmniej 20 mm od po-

wierzchni wlewka lub odlewu, tak aby powierzchnie zglądów były raz prostopadłe, raz równoległe do osi wlewka lub odlewu. Wymiary próbek nie powinny być mniejsze niż $a = 10 \text{ mm}$, $b = 10 \text{ mm}$, $h = 20 \text{ mm}$.

2.2.2.2. Pobieranie próbek z wyrobów przerabianych plastycznie. Próbki należy pobrać tak, aby powierzchnie zglądów były raz prostopadłe, raz równoległe do kierunku przeróbki plastycznej. Wymiary próbek nie powinny być mniejsze niż $a = 10 \text{ mm}$, $b = 10 \text{ mm}$, $h = 20 \text{ mm}$. Jeżeli przekrój poprzeczny wyrobu jest mniejszy, można pobrać próbki, których powierzchnia zglądu nie będzie mniejsza niż 5 mm^2 .

2.3. Wykonanie oznaczenia. Przygotowane zglądy należy oglądać pod mikroskopem przy powiększeniu 200-krotnym w polu jasnym. Dla wykluczenia innych wtrąceń, poza Cu_2O , zglądy można sprawdzić w świetle spolaryzowanym, w którym Cu_2O ma kolor rubinowy. Po przeglądzie zglądu, w polu widzenia ustawia się mikroobszar, który ma średnią zawartość wtrąceń tlenku miedziowego i porównuje się jego obraz z wzorcowymi mikrofotografiami (rys. 2 ÷ 14), określając masową zawartość tlenu.



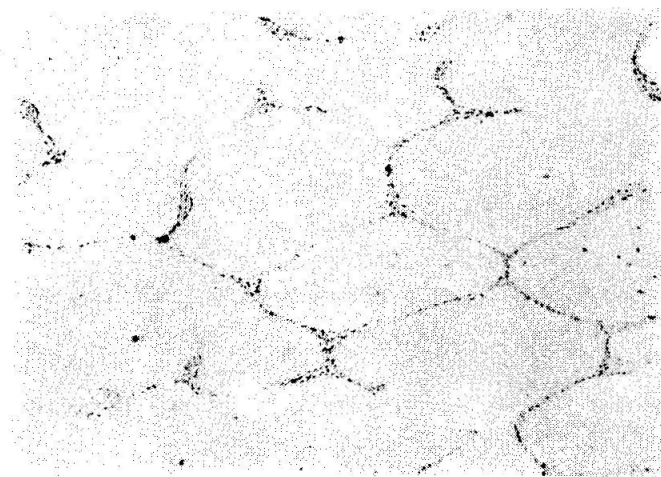
BN-79/0828-09-2

Rys. 2. Wzorzec miedzi dla postaci odlewanej. Zawartość tlenu 150 ppm



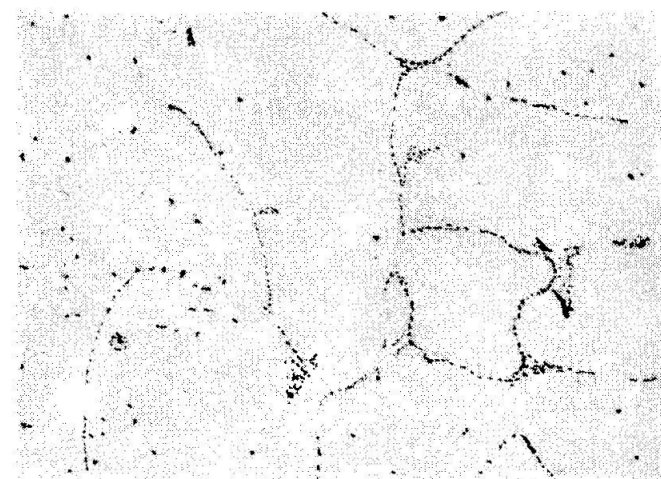
BN-79/0828-09-3

Rys. 3. Wzorzec miedzi dla postaci odlewanej. Zawartość tlenu 200 ppm



BN-79/0828-09-4

Rys. 4. Wzorzec miedzi dla postaci odlewanej. Zawartość tlenu 400 ppm



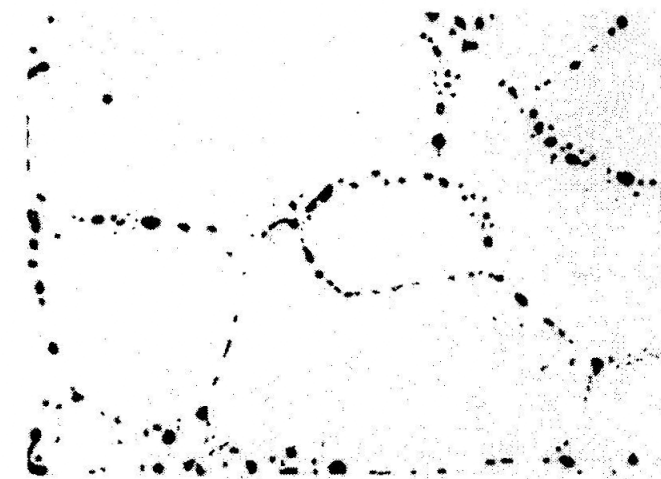
BN-79/0828-09-5

Rys. 5. Wzorzec miedzi dla postaci odlewanej. Zawartość tlenu 600 ppm



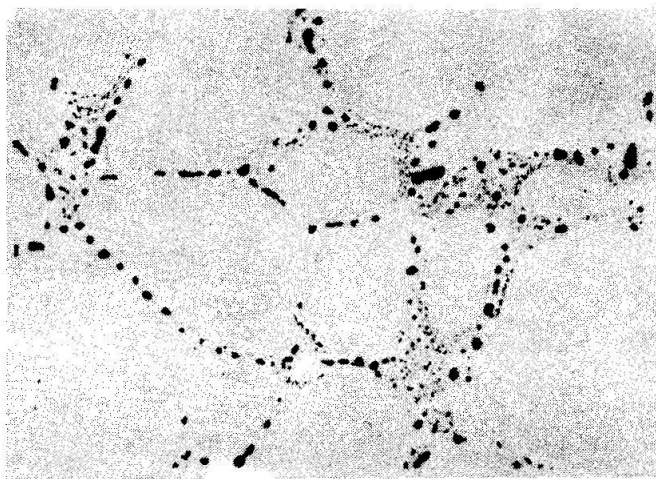
BN-79/0828-09-6

Rys. 6. Wzorzec miedzi dla postaci odlewanej. Zawartość tlenu 800 ppm



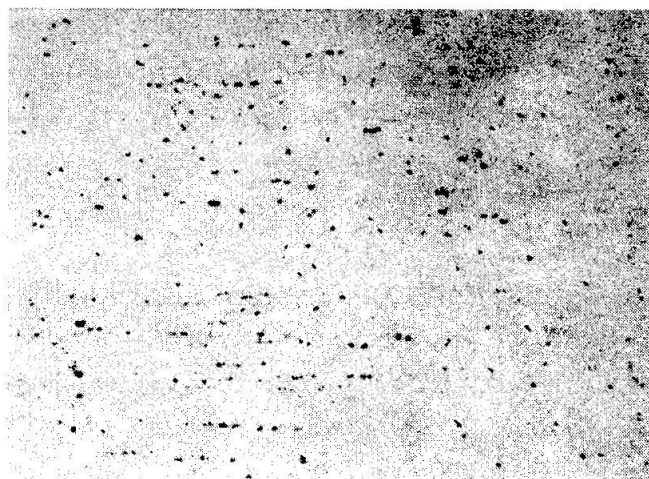
BN-79/0828-09-7

Rys. 7. Wzorzec miedzi dla postaci odlewanej. Zawartość tlenu 1000 ppm



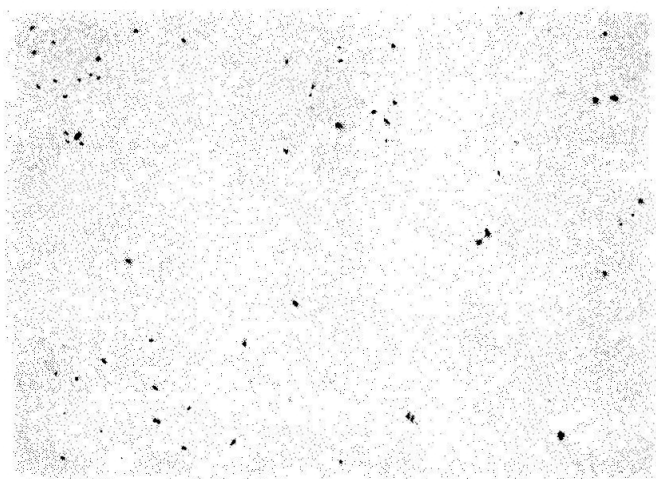
BN-79/0828-09-8

Rys. 8. Wzorzec miedzi dla postaci odlewanej. Zawartość tlenu 1500 ppm



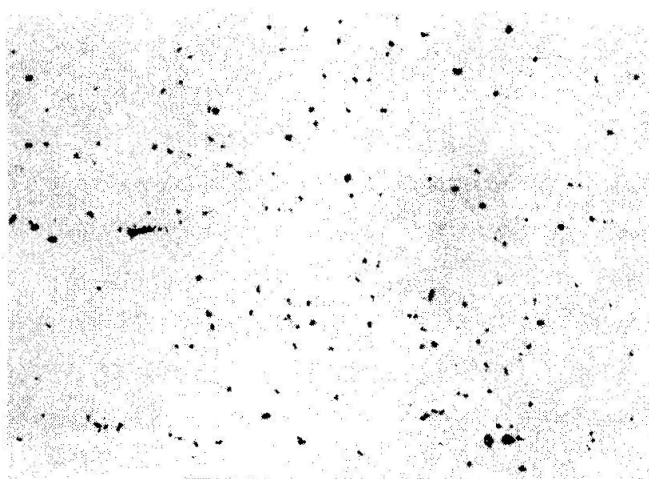
BN-79/0828-09-12

Rys. 12. Wzorzec miedzi dla postaci przerabianej plastycznie. Zawartość tlenu 600 ppm



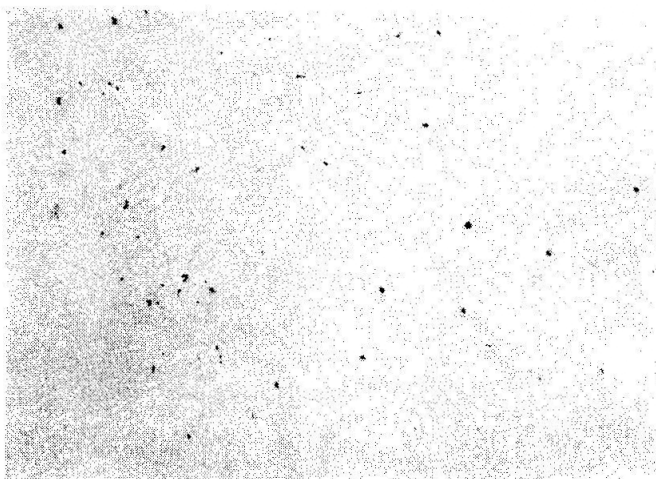
BN-79/0828-09-9

Rys. 9. Wzorzec miedzi dla postaci przerabianej plastycznie. Zawartość tlenu 150 ppm



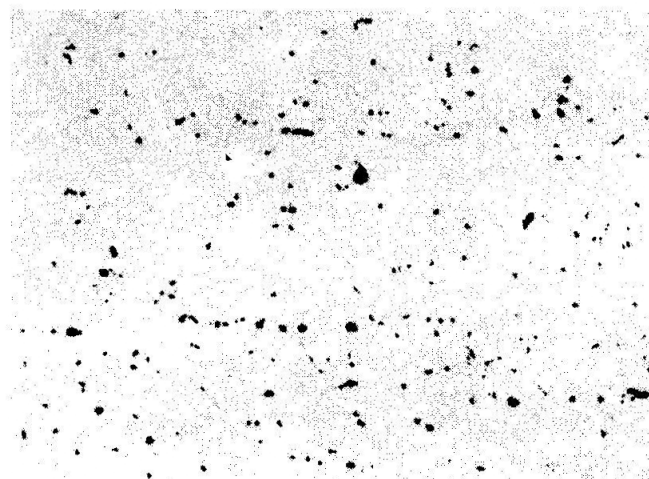
BN-79/0828-09-13

Rys. 13. Wzorzec miedzi dla postaci przerabianej plastycznie. Zawartość tlenu 800 ppm



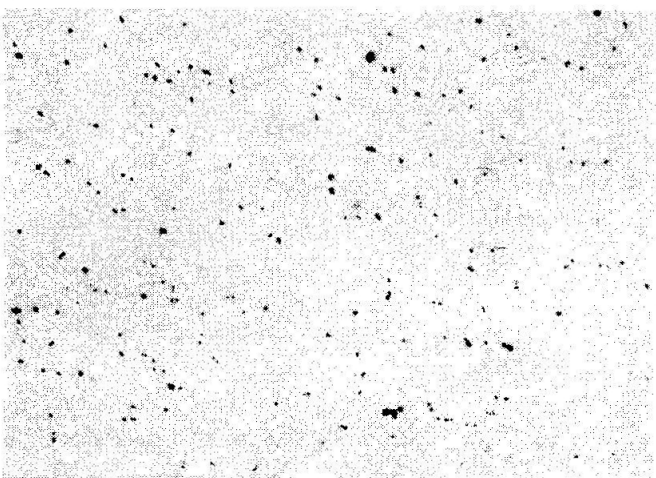
BN-79/0828-09-10

Rys. 10. Wzorzec miedzi dla postaci przerabianej plastycznie. Zawartość tlenu 200 ppm



BN-79/0828-09-14

Rys. 14. Wzorzec miedzi dla postaci przerabianej plastycznie. Zawartość tlenu 1000 ppm



BN-79/0828-09-11

Rys. 11. Wzorzec miedzi dla postaci przerabianej plastycznie. Zawartość tlenu 400 ppm

2. 4. Obliczanie wyników. Masową zawartość tlenu w analizowanej miedzi oblicza się jako średnią arytmetyczną wyników uzyskanych dla obu próbek.

INFORMACJE DODATKOWE

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

2. Dokumenty międzynarodowe i normy zagraniczne

ISO: ISO/TC 26/SC1 N 267 (1976) Determination of oxygen in copper and copper alloys by heat extraction with carrier gas

RWPG СТ СЭВ 918-78 Медь. Метод определения содержания кислорода.

BRL BDS 10216-72 (1973) Медь. Определяне съдържанието на кислород

CSRS ČSN 420621 Stanovleni kyslíku metodou spalovací pomoci nitrídu hořčíku

SRR STAS 1706/16-71 Cupru. Determinarea continutului de oxigen

Włochy UNI 6625-59 Metodi di analisi chimica dei materiali metallici non ferrosi. Determinazione dell'ossigeno nel rame perdita

WRL MSZ 12599/14-72 Réz Vegyvizsgálata. Oxigen - tartalom meghatározása

ZSRR ГОСТ 13938.13-77 Медь. Методы определения массовой доли кислорода

3. Autorzy projektu normy: mgr inż. Janina Sokołowska, doc. dr inż. Kazimierz Joszt, mgr inż. Ludwik Ciura, mgr Jan Rabej - Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.