

Hutnictwo Żelaza i Stali	NORMA BRANŻOWA	BN-72/0602-26
	Spektralna analiza stali węglowych. Spektrograficzna metoda oznaczania pierwiastków towarzyszących /reszkowych/krzemu, manganu, chromu, niklu i miedzi.	Grupa katalog III 09

### 1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest spektrograficzna metoda oznaczania zawartości krzemu, manganu, chromu, niklu i miedzi w stali węglowej.

1.2. Zakres stosowania normy. Norma obejmuje oznaczanie zawartości pierwiastków krzemu, manganu, chromu, niklu i miedzi występujących w stali jako niezamierzone zanieczyszczenia.

1.3. Postać fizyczna próbki badanej. Analizie poddaje się litą próbkę stali o masie większej niż 50 g i średnicy nie mniejszej niż 6 mm.

#### 1.4. Normy związane

PN-71/H-04004 - Analiza chemiczna stali i staliwa. Pobieranie i przygotowanie próbek do analizy wytopowej

PN-64/H-04013 - Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie zawartości krzemu.

PN-66/H-04012 - Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie zawartości manganu.

PN-63/H-04016 - Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie zawartości chromu.

PN-61/H-04018 - Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie niklu.

PN-68/H-04024 - Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie zawartości miedzi.

### 2. ZASADA OZNACZANIA

Litą próbkę stali wzbudza się w iskrze wysokonapięciowej prądu zmiennego lub łuku prądu zmiennego. Emitowana wiązka światła po rozszczepieniu w układzie optycznym spektrografu na linie spektralne, rejestrowana jest na płycie fotograficznej. Po obróbce fotochemicznej fotometruje się wybrane linie analityczne. Zawartość krzemu, manganu, chromu, niklu i miedzi w próbce odczytuje się z wykresu analitycznego sporządzonego na podstawie próbek wzorcowych o znanym składzie chemicznym.

### 3. APARATURA I URZĄDZENIA

3.1. Urządzenie do pobierania próbek. Wlewniczka do pobierania próbek ciekłej stali wg PN-71/H-04004.

3.2. Urządzenia do przygotowania powierzchni próbek

a/ Przecinarka

b/ Szlifierka talerszowa

c/ Drobnosiarnista tarcza szlifierska lub drobnosiarnisty papier ścierny.

3.3. Urządzenie do profilowania elektrod. Tokarka lub ostrzałka do elektrod węglowych.

3.4. Układ wzbudzenia

a/ alternatywnie:

skondensowana iskra wysokonapięciowa typu HFO-1 firmy C. Zeiss Jena względnie IG produkcji ZSRR lub

Instytut Metalurgii Żelaza

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem Nr 42/72 z dnia 7.10.72 jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1.07.1973 r.

Źródło prądu zmiennego typu PS-39 i DG produkcji ZSRR, GS-3 produkcji P20 Warszawa względnie DB6 lub ABR firmy C. Zeiss Jena ERD.

b/ Wyłącznik czasowy do automatycznej regulacji czasu przedpalenia i naświetlenia.

3.5. Aparatura spektralna. Spektrograf średniej dyspersji, n.p. Q 24 firmy C. Zeiss Jena ERD lub typu ISP 22-30 produkcji ZSRR.

3.6. Prześwietlacz projekcyjny. Spektroprojektor typu dowolnego.

3.7. Prześwietlacz pomiarowy. Mikrofotometr nierejestrujący, n.p. mikrofotometr firmy C. Zeiss Jena lub MF-2 produkcji ZSRR.

#### 4. MATERIAŁY ANALITYCZNE I ODCZYNNIKI

4.1. Elektroda pomocnicza. Alternatywnie w zależności od stosowanej metody.

a/ Pręt ze spektralnie czystego węgla o średnicy 5 mm zatoczony na stożek o kącie wierzchołkowym 70°C.

b/ Pręt z czystej miedzi o średnicy 5 mm zatoczony na stożek o kącie wierzchołkowym 70°C.

4.2. Płyty fotograficzne. Orwo Spektral blau WU-3, Extrahart.

4.3. Odczynniki fotograficzne

a/ Wywoływacz:

Rostwór I - 40 g hydrochinonu, 40 g pirosiarczynu potasowego i 8 g bromku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1 dm<sup>3</sup>

Rostwór II - 100 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1 dm<sup>3</sup>

Stosunek mieszania roztworu I, II i wody 1:1:10

b/ Utrwalacz:

Utrwalacz uniwersalny, kwaśny.

4.4. Papier do wykreślenia wykresów analitycznych.

Papier pojedynczo logarytmowany.

#### 5. WZORCE

Spektralne wzorce stali węglowej ze stopniowaną zawartością krzemu, manganu, chromu, niklu i miedzi o składzie chemicznym i pochodzeniu metalurgicznym zbliżonym do badanej próbki n.p. Wzorce spektrograficzne stali węglowej produkcji ED - IMŻ - 1-5

Wzorce spektralne stali średniostopowej - IMŻ "Spectrographic Standards" produkcji BOS Anglia seria SS1-SS8.

lub własne próbki wzorcowe stali węglowej ze stopniowaną zawartością krzemu, manganu, chromu, niklu i miedzi analizowane przynajmniej trzykrotnie dwoma metodami.

#### 6. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

W przypadku analiz ruchowych próbkę pobiera się i przygotowuje sposobem podanym w normie PN-71/H-04004.

Do analiz kontrolnych półproduktów i wyrobów gotowych należy stosować próbki lite o masie nie mniejszej niż 50 g i minimalnej średnicy 6 mm.

Powierzchnię analityczną próbki szlifuje się na szlifierce bezpośrednio przed przystąpieniem do analizy.

W przypadku analizy półproduktów lub wyrobów gotowych usunąć co najmniej warstwę grubości 1 mm od strony powierzchni przeznaczanej do analizy spektralnej.

Powierzchnia analityczna nie powinna wykazywać żadnych skas, nieciągłości, rys i innych wad, a bezpośrednio przed analizą należy ją przetrzeć tamponem swilżonym alkoholem etylowym.

#### 7. PRZYGOTOWANIE APARATURY

7.1. Układ wzbudzenia. Dopuszczona są zarówno generatory wzbudzenia iskry wysokonapięciowej jak i łuki prądu zmiennego.

a/ Wzbudzenie w iskrze wysokiego napięcia.

Dla IG-2 i IG-3 zasilanie pierwotnego uzwojenia transformatora 220 V, układ złożony, pojemność 0,01 mF, samoindukcja 0,01 ÷ 0,05 mH. Odległość pomiędzy elektrodami sterującymi 3 mm, odległość pomiędzy elektrodami analitycznymi 2 mm. Natężenie wyładowań ustawia się w ten sposób, by w jednym półokresie następowało jedno lub dwa wyładowania. Czas przedpalenia 60 s, czas naświetlenia 60 s, Czas naświetlenia dobrać w zależności od osułości stosowanego materiału fotograficznego i światłości spektrografu.-

Dla generatora iskry wysokonapięciowej typu HFO stosować następujące parametry: układ nie sterowany o napięciu 12 KV pojemności 0,06 uF i samoindukcji 0 mH.

Odległość pomiędzy elektrodami analitycznymi 2,5 mm. Czas przedpalenia 30 sek, czas naświetlenia 30 s. Czas naświetlenia dobrać w zależności od osułości stosowanego materiału fotograficznego i światłości spektrografu.

b/ Wzbudzenie w łuku prądu zmiennego.

Dla DG i PS-39 zasilanie łuku 220 V natężenie łuku 4 ± 5 A. Odległość pomiędzy elektrodami sterującymi 0,7 mm Odległość pomiędzy elektrodami analitycznymi 1,5 ± 2 mm. Czas przedpalenia 10 s. Czas naświetlenia ustalać w zależności od osułości stosowanego materiału fotograficznego i światłości spektrografu około 15 s. Dla DB-6 zasilanie łuku 220 V, natężenie łuku 4 ± 5 A. Odległość pomiędzy elektrodami sterującymi 0,3 mm. Odległość pomiędzy elektrodami analitycznymi 1,5 ± 2 mm. Czas przedpalenia 10 s. Czas naświetlenia ustalać w zależności od osułości stosowanego materiału fotograficznego i światłości spektrografu około 15 s.

7.2. Elektroda pomocnicza. Stosować elektrodę pomocniczą ze spektralnie czystego węgla lub w przypadku nie oznaczania miedzi w badanej próbce, elektrodę z czystej miedzi o średnicy 5 lub 6 mm zatoczonej na stożek o kącie wierzchołkowym 70°. W obu przypadkach należy na nowo przygotować powierzchnię czynną elektrody przed każdym jej wykorzystaniem.

7.3. Przygotowanie spektrografu. Spektrograf średniej dyspersji pracujący w zakresie 210 ÷ 440 nm. Oświetlenie szczeliny trójsosewkowe, Szerokość szczeliny 0,015 mm. Wysokość szczeliny przynajmniej 1 mm.

7.4. Mikrofotometr. Mikrofotometr nierejestrujący typu G II lub MF-2. Powierzchnia obrazu 20 x, szerokość szczeliny 0,30 mm. Wysokość szczeliny nie mniejsza niż 10 mm.

7.5. Parę linii do fotometrowania.

Długość fali w nm		Wzbudzenie
Linie pierwiastka analitycznego	linie pierwiastka wzorca wewnętrznego żelaza	
Si I 250,689	Fe I 250,790	I
Si I 252,852	Fe I 253,069	I
Si 251,612	Fe II 251,810	II/I
Si 288,158	Fe II 288,076	I/II
Mn I 280,106	Fe I 280,452	I
Mn II 293,306	Fe I 293,6905	I/II
Mn 293,930	Fe I 293,6905	I/II
	Fe II 292,658	
Ni I 352,454	Fe 352,982	I
Ni I 341,477	Fe I 341,3135	I/II
	Fe I 341,553	
Ni I 305,882	Fe I 305,526	I
	Fe 304,5072	I
Ni I 341,477	Fe I 339,934	II
Cr II 267,715	Fe II 268,475	I
Cr II 267,715	Fe II 288,076	II
Cr II 286,257	Fe II 288,076	II
Cr II 288,047	Fe II 288,157	II
Cr I 357,8687	Fe I 358,6986	II
Cu I 327,396	Fe I 328,676	II

UWAGA:

I - wzbudzenie łukowe

II - wzbudzenie iskrowe

X - linii przeszkadza w reżimie iskrowym linia Ti III 251,60 już powyżej zawartości 0,02% Ti.-

W reżimie łukowym zawartość chromu w stosunku do zawartości krzemu w badanej próbce nie może przekroczyć  $4 \left( \frac{\% Cr}{\% Si} < 4 \right)$ .

### C. WYZNACZANIE WYKRESÓW ANALITYCZNYCH

Wykres analityczny sporządza się dla każdej płyty fotograficznej. Na widmie fotografowanych wzorców ustalić zaszczerzenie pary linii krzemu, manganu, chromu, niklu i miedzi. Dla każdej pary linii analitycznych obliczyć różnicę zaszczernień  $\Delta S$  między zaszczerzeniem linii analitycznej, a zaszczerzeniem linii wzorca wewnętrznego żelaza.

Na podstawie znanego składu chemicznego wzorców oraz obliczonych dla nich średnich różnic zaszczernień wykreślić wykres analityczny w układzie  $\Delta S/\lg C$  w którym:

- C - procentowa zawartość pierwiastka we wzorcu
- $\Delta S$  - odpowiadająca jej średnia różnica zaszczernień pary linii.

### 9. WYKONANIE OZNACZANIA

Po przygotowaniu aparatury zgodnie z punktem 7 oraz przygotowaniu powierzchni analitycznej próbki według p. 6 składać płytę fotograficzną do kasety spektrograficznej. Zamocować w statywie spektrografu analizowaną próbkę lub wzorec oraz elektrodę pomocniczą i nastawić za pomocą szablonu lub systemu projekcyjnego międzyelektrodową przerwę analityczną. Po ustawieniu układu elektrod w osi optycznej spektrografu wzbudzać próbkę do świecenia załączając poprzez wyłącznik zegarowy generator iskry lub łuku na ustalony okres przedpalenia oraz naświetlania. Na płytę fotograficzną naświetlać kolejno trzykrotnie widmo każdego wzorca oraz analizowanej próbki.

Po wykonaniu spektrogramów poddać płytę procesowi obróbki fotograficznej przy czym temperatura kąpeli fotograficznej wynosząca  $19^{\circ}\text{C}$  powinna być stała w granicach  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Zamurzona do wywoływacza płyta powinna być jednocześnie pokryta na całej swojej powierzchni roztworem. Dla równomiernego mieszania roztworu wywoływacza należy kasetę jednostajnie kołysać. Po 2 min przerwać proces wywoływania przez szybkie lecz intensywne płukanie wodą lub kąpeli przerywającej.

Obraz widma utrwalić przetrzymując płytę w utrwalaczu przez okres ok. 5 min po czym płukać w strumieniu wody bieżącej i wysuszyć.

Podczas suszenia płyty zwracać baczność na to, by powietrze w pomieszczeniu było wolne od pyłu.

Fotometrowanie linii spektralnych przeprowadza się za pomocą mikrofotometru, który przygotowuje się jak podano w p.7.

Na skali P, W lub S /0 -  $\infty$ / odczytać zaszczerzenia pary linii analitycznych.

Pomiar zaszczerzenia linii rozpocząć po upływie około 15 min od chwili zapalenia żarówki mikrofotometru. W ciągu tego czasu reguluje się ostrość obrazu kliszy na ekranie mikrofotometru oraz ustawienie linii spektralnych na płycie fotograficznej równoległe do szczeliny mikrofotometru.

### 10. OBLICZANIE WYNIKÓW

Po wykonaniu pomiarów oblicza się różnice zaszczerzenia linii oznaczonego składnika oraz wzorca wewnętrznego żelaza w spektrogramach odpowiadających wzorcom i analizowanym próbkom. Wyznaczać wykres analityczny według sposobu podanego w p-cie 8. Zawartość procentową analizowanego składnika odczytuje się z wykresu analitycznego. W przypadku gdy obliczone różnice zaszczernień dla trzech oznaczeń tej samej próbki:  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$  i  $\Delta S_3$ , różnią się od siebie mniej niż o 3 jednostki między wartością najwyższą i najniższą, należy obliczyć średnią różnicę zaszczernień.

Jeżeli jedna z wartości  $\Delta S$  odbiega znacznie od dwóch pozostałych n.p.  $\Delta S_1$  od  $\Delta S_2$  i  $\Delta S_3$  należy zbadać istotność wartości odbiegającej to znaczy stwierdzić czy należy do badanej zbiorowości czy nie. W tym celu należy obliczyć stosunek /Q/ różnicy między wynikiem odbiegającym i najbliższym wynikiem sąsiednim do rozstępu wyników /różnicy między wynikiem najwyższym i najniższym/. Uzyskana wartość należy porównać z wartościami krytycznymi testu /Q/ podanymi w tabl. 3 dla prawdopodobieństwa 0,90.

Jeżeli obliczona wartość jest większa od wartości krytycznej testu /Q/ dla trzech pomiarów, to wynik odbiegający należy odrzucić, a wartość  $\Delta S$  obliczyć jako średnią arytmetyczną dwóch pozostałych.

Jeżeli natomiast obliczona wartość jest mniejsza od wartości krytycznej testu /Q/ dla trzech pomiarów wynik odbiegający należy do badanej zbiorowości i średnią różnicę saczerni  $\Delta S$  należy obliczyć jako średnią arytmetyczną wszystkich trzech wyników pomiaru.

Wartości krytyczne testu Dixona

Tablica 3

Liczba pomiarów n	3	4	5	6	7
Q 0,90	0,886	0,679	0,557	0,482	0,434

#### 11. DOKŁADNOŚĆ OZNACZAŃ

Dopuszczalne różnice pomiędzy wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać:

Si - przy zawartości 0,30% - 0,035%

Mn - przy zawartości 0,30% - 0,02%

Cr - przy zawartości 0,30% - 0,03%

Ni - przy zawartości 0,30% - 0,02%

Cu - przy zawartości 0,30% - 0,02%.

K O N I E C