

LABORATORIUM METOD
I TECHNIK BADAŃ MATERIAŁÓW

ĆWICZENIE NR 11

BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO

(STALOSKOP)

I. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodą analizy staloskopowej oraz identyfikacja wybranej stali stopowej.

II. WIADOMOŚCI TEORETYCZNE

II.1. Ogólne wiadomości o analizie spektralnej

Metoda analizy staloskopowej polega na wzrokowej obserwacji i ocenie natężeń linii spektralnych za pomocą aparatów zwanych staloskopami. Metoda ta służy do określania składu chemicznego stopów.

Działanie pewnych czynników np. wysokiej temperatury, wyładowań elektrycznych na różne ciała powoduje emitowanie przez te ciała światła o różnej długości fali. Światło to przepuszczone przez układ rozszczepiający tworzy widmo. Zależnie od źródła emitującego światło mogą powstawać widma ciągłe i nieciągłe.

Widma ciągłe są prawie zawsze wynikiem emitowania światła przez rozżarzone ciała stałe lub stopione, natomiast widma nieciągłe tj. widma liniowe lub pasmowe są wynikiem emitowania przez świecące pary i gazy.

Widmo liniowe jest ściśle związane z oddzielnymi atomami danego pierwiastka. Składa się ono z oddzielnych, wąskich linii, których ilość zależy od budowy atomów danego pierwiastka.

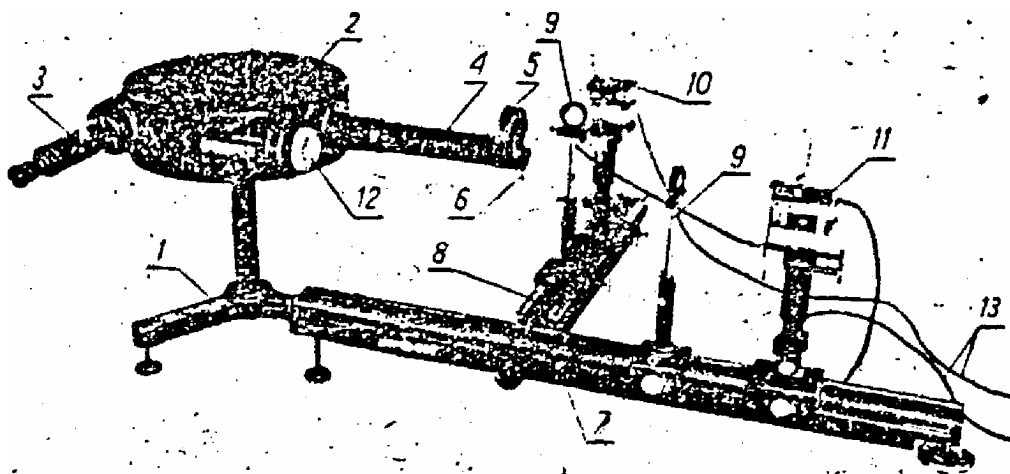
Każdy pierwiastek chemiczny daje zatem charakterystyczne tylko dla siebie widmo liniowe o ściśle określonych długościach fal linii. Identyfikowanie linii spektralnych w widmie badanej substancji jest celem jakościowej analizy spektralnej, natomiast natężenie linii spektralnych w widmie tej substancji określa w niej stężenie danego pierwiastka. Zależność natężenia linii danego pierwiastka od jego stężenia w próbce stanowi podstawę ilościowej analizy spektralnej polegającej na pomiarze lub ocenie względnych natężeń linii spektralnych.

W celu otrzymania emisyjnego widma liniowego konieczne jest

doprowadzenie badanej substancji do stanu pary lub gazu oraz równoczesne dostarczenie jej atomom potrzebnej energii do świecenia. W praktyce spektralnej stosuje się przeważnie wzbudzenie pierwiastków **za** pomoce wyładowań elektrycznych tj. w łuku prądu stałego i w łuku prądu zmiennego oraz w iskrze skondensowanej wysokiego napięcia.

11.2. Budowa i działanie staloskopu SP-2

Staloskop SP-2 działa na zasadzie stałego kąta odchylenia, który uzyskuje się przez obrót pryzmatu Abbego. Staloskop ten wyposażony jest w dwa statywy do elektrod, dwie soczewki zbierające z dwoma oddzielnymi statywami oraz generator łuku prądu zmiennego. Widok staloskopu SP-2 przedstawiony jest na rys. nr 1.



Rys. 1. Staloskop SP-2: 1 — podstawa staloskopu, 2 — korpus staloskopu, 3 — luneta z okulem, 4 — rura kolimatora, 5 — rewolwer ze szczelinami, 6 — dźwignia do ustawiania pryzmatu całkowitego odbicia przed szczeliną, 7 — prowadnica długa, 8 — prowadnica krótka, 9 — soczewka zbierająca, 10 — statyw do elektrod bocznego źródła światła, 11 — statyw do elektrod głównego źródła światła, 12 — śruba do obracania bębna ze skalą, 13 — przewody do połączenia statywów do elektrod z generatorem łuku lub iskry

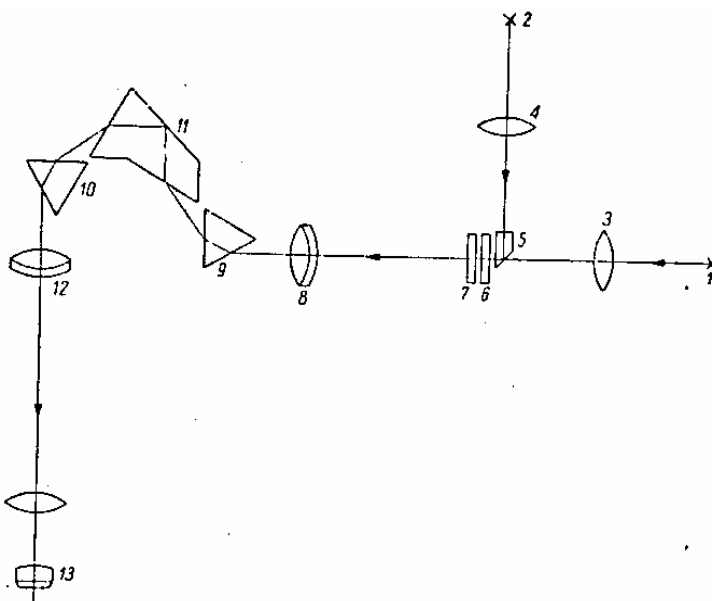
Statywy do elektrod oraz soczewki ze statywami umieszcza się na specjalnych prowadnicach.

Na prowadnicy długiej 7, która jest równoległa do osi kolimatora umieszczona

jest soczewka zbierająca 9 i statyw do elektrod głównego źródła światła 11, a na prowadnicy krótkiej 8 - soczewka zbierająca 9 i statyw do elektrod bocznego źródła światła 10. Elektrody głównego i bocznego źródła światła zasilane są prądem z jednego generatora łuku prądu zmiennego. Prowadnica krótka ustawiona jest pod kątem 90° do prowadnicy długiej. Prowadnica długa przymocowana jest do podstawy 1, na której umieszczony jest korpus staloskopu 2. Do korpusu zamocowana jest z jednej strony rura kolimatora 4, a z drugiej luneta z okularum obserwacyjnym 3. Kąt ustawienia lunety względem rury kolimatora jest stały i wynosi 90° .

Na końcu rury kolimatora zamocowany jest rewolwer ze szczelinami 5 oraz pryzmat całkowitego odbicia, który kieruje światło bocznego źródła światła na szczelinę staloskopu. Staloskop 5P-2 wyposażony jest w cztery szczeliny o szerokościach 0,005; 0,01; 0,05; 0,05 mm. Szczelinę stanowi ryska w metalu napyłonym na płytce szklanej. Przechodzenie od jednego zakresu obserwowanego widma do drugiego dokonuje się przez obrót bębna ze skalą za pomocą śruby 12. Bęben ten sprzężony jest z pryzmatem Abbego. Podziałka na skali bębna naniesiona jest w dowolnych jednostkach. Jej zależność od długości fal linii spektralnych wyznacza się eksperymentalnie.

Schemat układu optycznego staloskopu 5P-2 przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat układu optycznego staloskopu SP-2

Szczelina staloskopu 7 może być oświetlona głównym i bocznym źródłem światła, przy czym obraz widma głównego źródła światła obserwuje się przez okular staloskopu pod obrazem widma bocznego źródła światła.

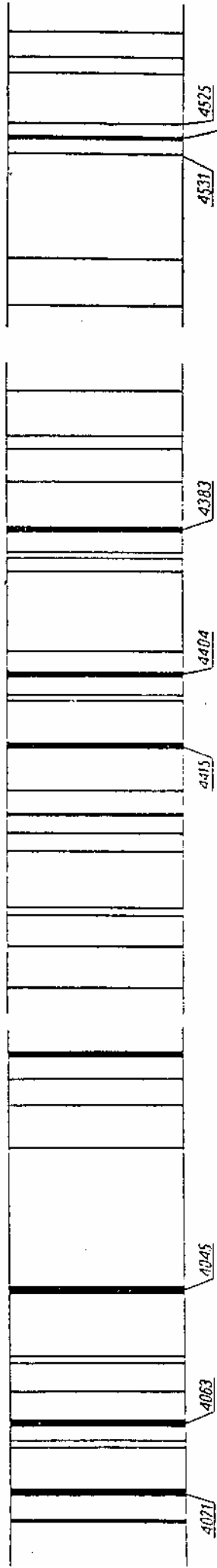
Możliwość obserwacji dwóch widm jednocześnie w znacznym stopniu ułatwia wykonanie analizy, gdyż porównuje się wówczas obraz widma badanej próbki z obrazem widma wzorcowego. Światło głównego źródła światła 1 skupione jest na szczeliny za pomocą soczewki zbierającej 3. Światło bocznego źródła światła 2 po skupieniu w soczewce zbierającej 4 pada na pryzmat całkowitego odbicia 5, który kieruje ją następnie na szczelinę. Płytką szklaną 6 chroni szczelinę przed pyłem oraz odpryskami rozżarzonych elektrod. Światło, po przejściu przez szczelinę pada na soczewkę kolimatora 8 o ogniskowej 279 mm i wchodzi do układu rozszczepiającego, złożonego z dwóch pryzmatów równobocznych 9 i 10 i umieszczonego między nimi pryzmatu Abbego 11. W pryzmacie Abbego 11 światło, które pada na jego powierzchnię pod kątem odpowiadającym jego minimalnemu odchyleniu, po załamaniu i wewnętrznym odbiciu, opuszcza pryzmat pod kątem prostym w stosunku do jego pierwotnego kierunku i to bez względu na długość fali. Rozszczepione światło pada na obiektyw 12 i obserwowane jest przez okular 15, który daje 13,5 - krotne powiększenie. Bardzo ważny jest dobór odległości soczewki zbierającej i źródła światła od szczeliny. Związane jest to przede wszystkim z otrzymaniem odpowiedniej jasności obserwowanego widma. W staloskopie SP-2 otrzymuje się maksimum natężenia światła padającego na szczelinę, przy ustawieniu soczewki zbierającej w odległości ok. 300 mm od szczeliny.

II.3. Staloskopowa analiza jakościowa

Każdy pierwiastek ma sobie tylko właściwe widmo spektralne. Widmo żelaza charakteryzuje się dużą ilością linii spektralnych występujących w każdym zakresie widma. Dzięki temu mogą one stanowić punkty odniesienia przy identyfikacji linii innych pierwiastków. Widmo żelaza jest widmem wzorcowym w analizie spektralnej. Widmo łukowe żelaza przedstawiono na rys. 3.

Długość fali dowolnej linii spektralnej można określić na podstawie uprzednio sporządzonego wykresu krzywej dyspersji staloskopu. Wykres ten przedstawia zależność długości fal linii spektralnych od położenia skali bębna staloskopu. Wykres taki sporządza się na podstawie znanych linii w widmie żelaza.

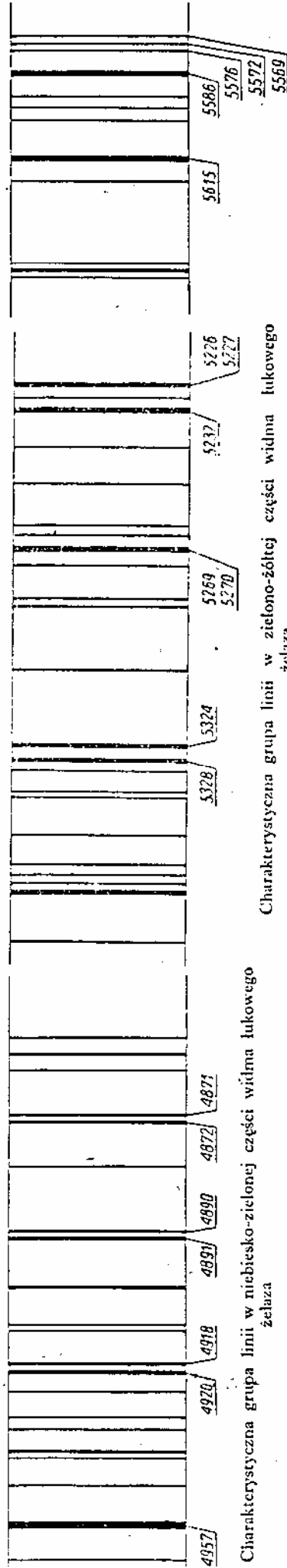
Do sporządzenia wykresu krzywej dyspersji na podstawie widma żelaza, elektrody łuku stosuje się z czystego żelaza. W czasie palenia się łuku pokręca się w określonym kierunku bęben ze skalą aż do ustawienia wskaźnika, widocznego w polu widzenia okularu, na żadaną linię spektralną o znanej długości fali. Następnie odczytuje się wskazania skali odpowiadające położeniu tej linii w widmie. W ten sposób robi się kolejne pomiary dla całego widma. Następnie z otrzymanych wielkości sporządza się wykres na papierze milimetrowym. Na osi rzędnych odkłada się długości fal linii spektralnych, a na osi odciętych wskazanie skali bębna.



Charakterystyczna grupa linii w fioletowej części widma łukowego

Charakterystyczna grupa linii w niebiesko-fioletowej części widma łukowego

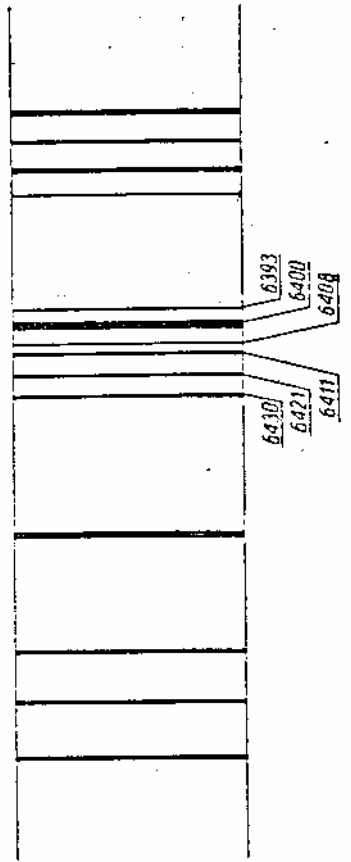
Charakterystyczna grupa linii w niebieskiej części widma łukowego



Charakterystyczna grupa linii w niebiesko-zielonej części widma łukowego żelaza

Charakterystyczna grupa linii w zielono-żółtej części widma łukowego żelaza

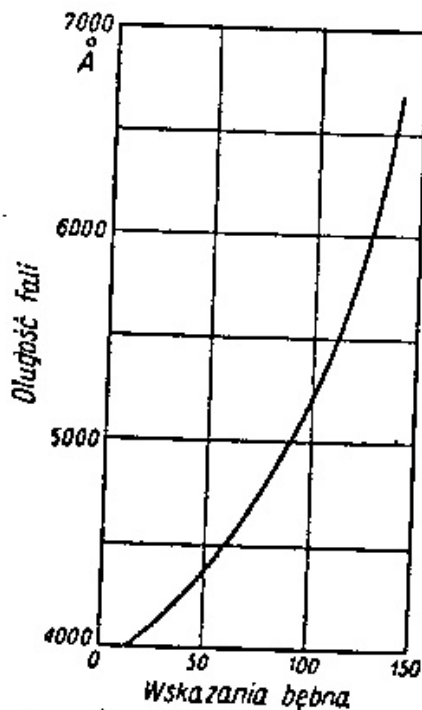
Charakterystyczna grupa linii w żółtej części widma łukowego żelaza



Charakterystyczna grupa linii w czerwonej części widma łukowego

Rys.3. Widmo łukowe żelaza.

Na rys.4 przedstawiono krzywą dyspersji staloskopu SP-2. Należy zaznaczyć, że krzywa dyspersji dla każdego staloskopu może być inna.



Rys. 4. Krzywa dyspersji staloskopu SP-2

Za pomocą krzywej dyspersji łatwo można określić długość fali linii spektralnej w obserwowanym widmie. Ustawia się wówczas tę linię na wskaźnik w polu widzenia okularu, odczytuje wskazania skali i na wykresie znajduje się długość fali, odpowiadająca temu odczytowi. Mając długość fali interesującej nas linii, znajduje się w tablicach linii spektralnych pierwiastek, do którego należy badana linia.

Analiza jakościowa za pomocą staloskopu polega na identyfikacji linii spektralnych w widmie substancji, która została pobudzona za pomocą wyładowań elektrycznych.

Skalą odniesienia przy identyfikacji linii różnych pierwiastków jest widmo żelaza. Stwierdzenie obecności jakiegoś pierwiastka w źródle świecenia, w większości przypadków ogranicza się do zidentyfikowania niewielkich ilości linii spektralnych. Ilość tych linii dla poszczególnych pierwiastków nie przekra-

cza zazwyczaj kilku i stanowią one tzw. linie analityczne oznaczanego pierwiastka. Liniami analitycznymi wybieranymi najczęściej spośród wszystkich linii pierwiastka do analizy jakościowej są te linie, które mają największe natężenie przy najmniejszym stężeniu tego pierwiastka w próbce. Linie te w analizie spektralnej noszą nazwę linii ostatnich.

II.4. Staloskopowa analiza ilościowa

Linie analityczne do jakościowej analizy staloskopowej różnią się zasadniczo od linii analitycznych do analizy ilościowej. Do analizy jakościowej dobiera się linie najczulsze pod względem łatwości ich wzbudzenia tj. takie, które pojawiają się w widmie przy najmniejszych stężeniach pierwiastków w źródle światła, natomiast linie analityczne do analizy ilościowej powinny być czułe przede wszystkim na zmiany stężeń danego pierwiastka w badanej próbce. Do określania niewielkich stężeń danego pierwiastka korzysta się również z linii ostatnich.

Linia analityczna powinna wyraźnie zmieniać swoje natężenie przy zmianie stężenia składnika w badanej próbce i powinna być jak najmniej czuła na wahania charakterystyki źródła wzbudzenia.

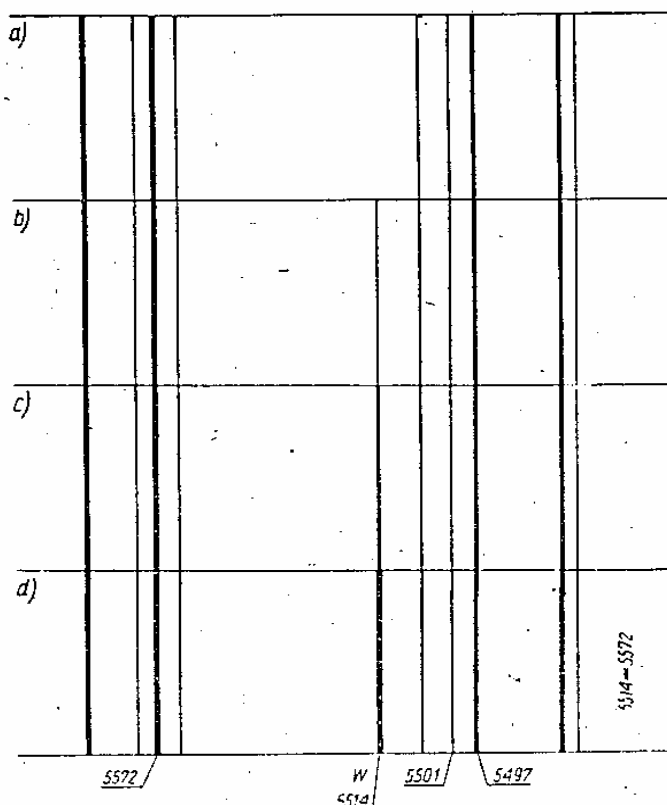
Zasadniczą metodą ilościowej analizy staloskopowej jest metoda linii homologicznych. Polega ona na tym, że obserwując widmo badanej próbki przez okular staloskopu, porównuje się natężenie dwóch wybranych linii spektralnych, tworzących parę homologiczną. Jedna linia tej pary należy do pierwiastka oznaczanego - jest to linia analityczna, druga linia należy do pierwiastka, który stanowi składnik podstawowy badanej próbki jest to linia porównawcza.

Dobrze dobrana para homologiczna powinna odpowiadać następującym warunkom:

- linie pary homologicznej powinny wykazywać zawsze jednakowe natężenie niezależnie od zmian charakterystyki źródła wzbudzenia,
- obie linie powinny leżeć w pobliżu siebie, aby można je było jednocześnie

obserwować przez okular staloskopu,

- obie linie powinny posiadać jednakowe potencjały wzbudzenia oraz powinny mieć podobny wygląd zewnętrzny, tj. mieć tę samą szerokość, ostrość, to samo zabarwienie itp.,
- na równość natężeń linii pary homologicznej nie powinna wpływać zmiana stężenia składnika podstawowego stopu, jak również zmiana stężenia innych składników w próbce. Dla przykładu na rysunku 5 przedstawione są schematy czterech obrazów widm w zakresie wybranej linii analitycznej wolframu $W_{5514,7} \text{ \AA}$ przy różnej jego zawartości w stali. Z rysunku 5 wynika, że wraz ze zmianą stężenia wolframu w stali zmienia się również natężenie linii analitycznej wolframu.



Rys.5. Zmiany natężenia linii wolframu w widmie stali o różnych stężeniach wolframu: a) widmo czystego żelaza, B) widmo stali z zawartością 5% wolframu, c) widmo stali z zawartością 9% wolframu, d) widmo stali z zawartością 18% wolframu.

Dla każdego stężenia dobiera się, więc inną parę linii. W omawianym przypadku do oznaczania wolframu w stali od 5 do 18% cztery linie spektralne

tworzą trzy pary linii o różnych natężeniach. Natężenie analitycznej linii wolframu o długości fali 5514,7 Å przy 5% o stężeniu wolframu w badanej próbce równe jest natężeniu linii porównawczej żelaza o długości fali 5501,4 Å (rys. 5b), natomiast natężenie linii analitycznej wolframu 5514,7 Å przy 9% i jego stężeniu równe jest natężeniu linii żelaza 5497,5 Å (rys. 5c), a przy 18% stężeniu wolframu natężenie linii wolframu 5514,7 Å równe jest natężeniu linii żelaza 5572,8 Å. Podobnie dobiera się pary linii homologicznych do oznaczania procentowych zawartości poszczególnych stężeń innych pierwiastków. Linie analityczne i porównawcze, które służą do oznaczania stężenia danego pierwiastka w stopie, tworzą tzw. grupę analityczną tego pierwiastka. Grupy analityczne oznaczają się zwykle symbolem pierwiastka i kolejnym numerem grupy np. W-1, W-2, W-5 oznacza pierwszą, drugą i trzecią grupę analityczną wolframu.

Zależności względnych natężeń linii homologicznych poszczególnych par od procentowej zawartości składnika w stopie przedstawia się w celu uproszczenia zapisów albo za pomocą długości fal linii analitycznej i porównawczej, albo linie te oznaczają się kolejnymi numerami np. zamiast zapisywania:

Jeżeli natężenie linii analitycznej chromu o długości fali 5206 Å równe jest natężeniu linii porównawczej żelaza o długości fali 5202 Å, to w badanej próbce stali jest 0,2% chromu, pisze się w umownym skrócie: 5206 = 5202 - 0,2% Cr lub oznaczając linię analityczną chromu numerem 1, a linię porównawczą żelaza numerem 2, zapisuje się: 1 = 2 - 0,2% Cr. Jeżeli zamiast znaku = podany jest znak < oznacza to, że natężenie linii po lewej stronie znaku jest mniejsze od natężenia linii po prawej stronie.

Na rys. 6÷13 przedstawiono schematy grup analitycznych niektórych pierwiastków stanowiących dodatki stopowe w stali, a w tablicach 1÷13 przedstawiono pary homologiczne i odpowiadające im stężenia pierwiastków.

Tablica 4

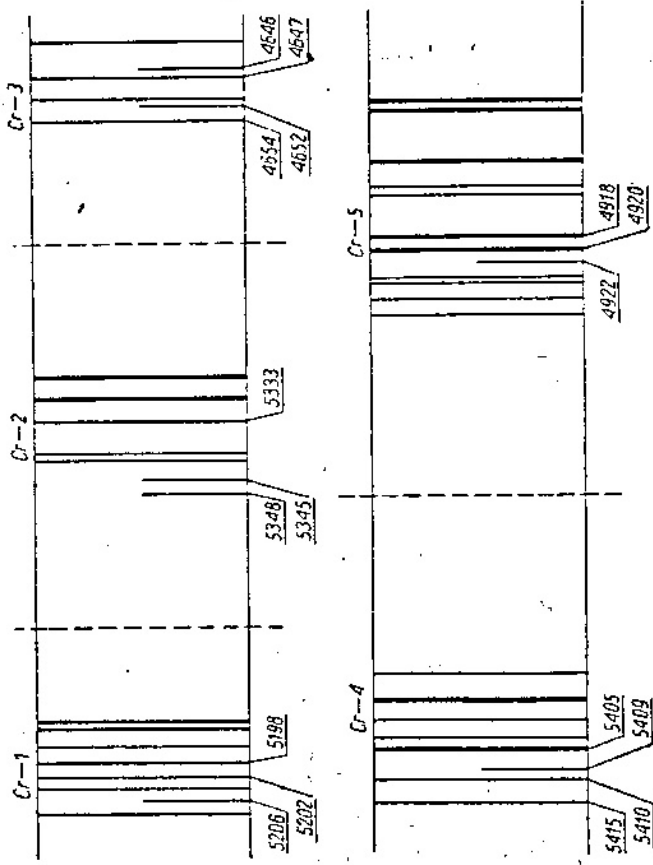
Linie analityczne do oznaczania chromu

Oznaczenie grupy chromu	λ_{Cr} Å	λ_{Fe}		Zakres analityczny grupy
		Å	Å	
Cr-1	5206,0	5198,7	5202,3	do 0,2%
Cr-2	5345,8	5333,3	5348,3	0,3—0,7%
Cr-3	4646,1	4647,4	4654,5	0,5—1,5%
Cr-4	5409,7	5405,7	5410,9	1,0—4,0%
Cr-5	4922,3	4918,9	4920,5	10—30%

Tablica 3

Pary homologiczne i odpowiadające im stężenia chromu

Grupa chromu	Ocena względnych natężeń linii			Zawartość Cr, %
	Cr	Fe	Å	
Cr-1	5206	5198	5206	do 0,05
	5206	5202	5206	0,1
	5206	5202	5206	0,2
Cr-2	5345	5333	5348	0,3
	5348	5333	5348	0,7
Cr-3	4646	4647	4646	0,5
	4646	4654	4646	0,9
	4652	4647	4652	1,1
	4652	4654	4652	1,3
Cr-4	4652	4654	4652	1,5
	5409	5410	5409	1,0
	5409	5415	5409	2,5
Cr-5	4922	4918	4922	10—12
	4922	4918	4922	12—15
	4922	4920	4922	15—20
			4922	20—30



Rys. 7. Schematy grup analitycznych chromu

Tablica 4

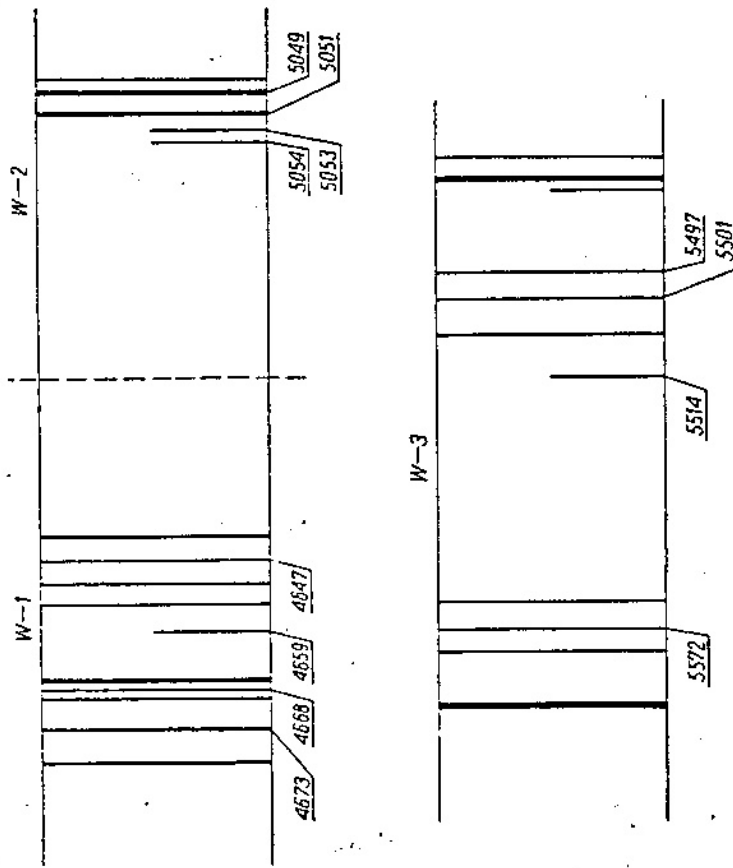
Linie analityczne do oznaczania wolframu

Grupa wolframu	λ_{W} Å	λ_{Fe}		Zakres analityczny grupy
		Å	Å	
W-1	4659,8	4673,1	4647,4	1—5%
		4647,4	4668,1	
		4668,1	4668,1	
W-2	5053,3	5049,3	5051,4	1—18%
	5054,6	5051,4	5051,4	
W-3	5514,7	5497,5	5501,4	5—18%
		5501,4	5572,8	

Tablica 2

Pary homologiczne i odpowiadające im stężenia wolframu

Grupy wolframu	Ocena względnych natężeń linii			Zawartość W, %
	W	Fe	Å	
W-1	4659	4673	4659	1,0
	4659	4668	4659	2,5
	4659	4647	4659	5,0
W-2	5053	< 5051	5053	1,0
	5053	5051	5053	2,5
	5053	< 5049	5053	5,0
	5053	5049	5053	9,0
	5054	5051	5054	13,0
W-3	5053	> 5049	5053	18,0
	5514	5501	5514	5,0
	5514	5497	5514	9,0
			5514	18,0



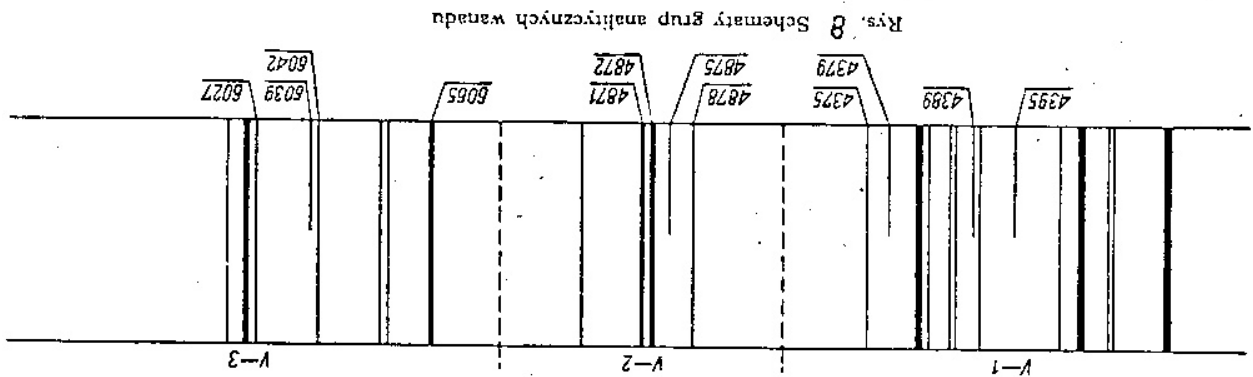
Rys. 6. Schematy grup analitycznych wolframu

Tablica 5
Linie analityczne do oznaczania wanadu

Grupa wanadu	λ V		Zakres analityczny grupy
	A	A	
V-1	4379,2	4375,9	do 0,5%
	4389,9		
	4395,2		
V-2	4875,5	4871,3	0,8—2,5%
		4872,1	
		4878,2	
V-3	6039,7	6027,0	0,2—2,2%
		6042,0	
		6065,4	

Tablica 6
Pary homologiczne i odpowiadające im stężenia wanadu

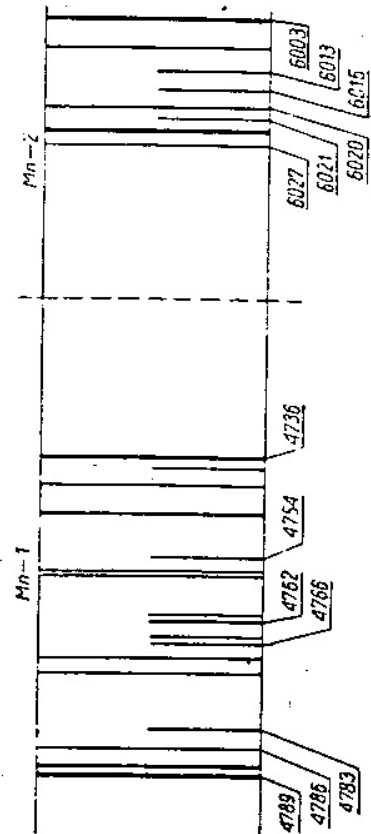
Grupa wanadu	Ocena względnych natężeń linii			Zawartość V %
	V	Fe	A	
V-1	4379 < 4375			do 0,1
	4379 = 4375			0,15
	4389 = 4375			0,3
	4395 = 4375			0,5
V-2	4875 = 4878			0,8
	4875 = 4872			1,5
	4875 = 4871			2,5
V-3	6039 = 6042			0,2
	6039 = 6027			0,3
	6039 < 6065			1,2
	6039 = 6065			1,8
	6039 > 6065			2,2



Rys. 8 Schematy grup analitycznych wanadu

Tablica 7
Linie analityczne do oznaczania manganu
Pary homologiczne i odpowiadające im stężenia manganu

Grupa manganu	λ Mn		Zakres analityczny grupy	Ocena względnych natężeń linii			Zawartość Mn %
	A	A		Min	Fe	A	
Mn-1	4754,0	4736,6	0,15—2,0%	4783	=	4786	do 0,15
	4762,4	4789,7		4783	=	4789	
	4766,4	4786,8		4754	=	4789	
	4783,4			4762	=	4789	
Mn-2	6013,5	6020,1	0,3—2,0%	4766	=	4789	0,7
	6016,2	6027,0		4754	=	4789	1,0
	6021,7	6003,0		4766	=	4789	1,3
				4754	=	4736	2,0
Mn-2	6013,5	6020,1	0,3	6021	=	6027	0,3
	6016,2	6027,0		6016	=	6027	0,5
	6021,7	6003,0		6013	=	6027	0,7
				6016	=	6003	1,0
Mn-2	6013,5	6020,1	1,2	6021	=	6020	1,2
	6016,2	6027,0		6013	=	6003	1,4
	6021,7	6003,0		6016	=	6020	1,6
				6013	=	6020	2,0



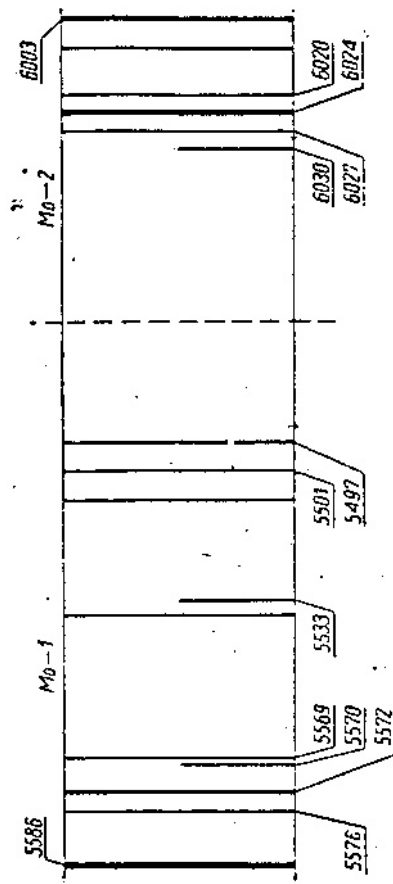
Rys. 9 Schematy grup analitycznych manganu

Tablica 9
Pary homologiczne i odpowiadające im stężenia molibdenu

Grupa molibdenowa	Ocena względnych napięć linii			Zawartość Mo %
	Mo	Fe	A	
Mo-1	5533 <	5501		do 0,05
	5533 =	5501		0,1
	5533 =	5497		0,2
	5570 =	5576		0,4
	5570 =	5569		0,6
	5570 =	5572		1,5
	5533 =	5586		3,0
Mo-2	6030 =	6027		0,1
	6030 =	6003		0,2
	6030 =	6024		0,6

Tablica 10
Linie analityczne do oznaczania molibdenu

Grupa molibdenowa	λ Mo	λ Fe	A	Zakres analityczny grupy
Mo-1	5533,0	5497,5		do 3%
	5570,5	5501,5		
		5569,6		
		5572,8		
		5576,1		
	5586,8			
Mo-2	6030,6	6003,0		do 0,6%
		6020,1		
		6024,0		
		6027,0		



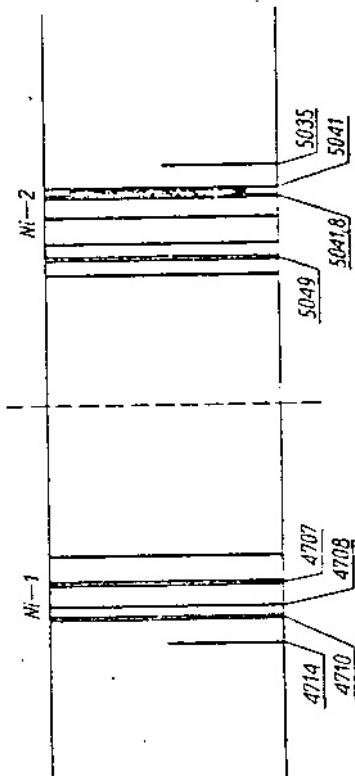
Rys. 10 Schematy grup analitycznych molibdenu

Tablica 11
Pary homologiczne i odpowiadające im stężenia niklu

Grupa niklu	Ocena względnych napięć linii			Zawartość Ni %
	Ni	Fe	A	
Ni-1	4714 <	4708		do 0,2
	4714 =	4708		0,5
	4714 =	4710		1,5
	4714 <	4707		3,0
	4714 =	4707		5,0
Ni-2	5035 =	5041,0		3,0
	5035 =	5041,8		9,0
	5035 =	5049		15,0

Tablica 12
Linie analityczne do oznaczania niklu

Grupa niklu	λ Ni	λ Fe	A	Zakres analityczny grupy
Ni-1	4714,4	4707,2		0,2—5,0%
		4708,9		
		4710,2		
Ni-2	5035,4	5041,0		3,0—15%
		5041,8		
		5049,3		



Rys. 11 Schematy grup analitycznych niklu

Tablica 13

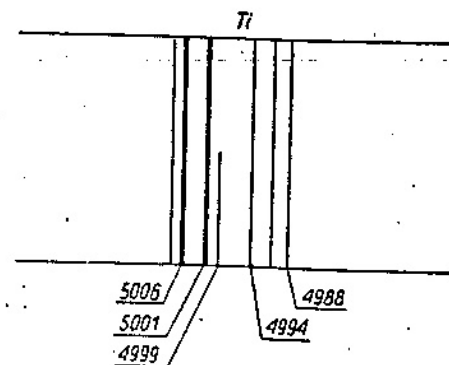
Linie analityczne do oznaczania tytanu

Grupa tytanu	λ Ti Å	λ Fe Å	Zakres analityczny grupy
Ti	4999,5	4988,9 4994,1 5001,8 5006,1	do 1,5%

Tablica 14

Pary homologiczne i odpowiadające im stężenia tytanu

Grupa tytanu	Ocena względnych natężeń linii		Zawartość Ti %
	Ti Å	Fe Å	
Ti	4999 = 4988		do 0,1
	4999 < 4994		0,2
	4999 = 4994		0,3
	4999 = 5001		0,5
	4999 = 5006		0,8
	4999 > 5006		1,5

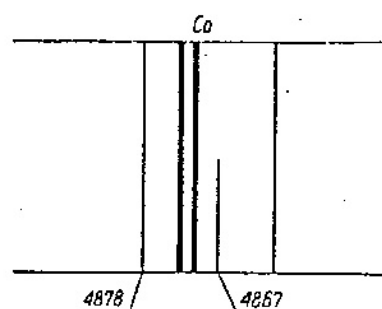


Rys. 12 Schemat grupy analitycznej tytanu

Tablica 15

Pary homologiczne i odpowiadające im stężenia kobaltu

Grupa kobaltu	Ocena względnych natężeń linii		Zawartość Co %
	Co Å	Fe Å	
Co	4867 < 4878		do 2
	4867 = 4878		5
	4867 > 4878		10



Rys. 13 Schemat grupy analitycznej kobaltu

III: PRZEBIEG ĆWICZENIA

Wykonując ćwiczenie należy:

- sporządzić krzywe dyspersji staloskopu wykorzystując zamieszczony w instrukcji schemat widma łukowego żelaza;
- przeprowadzić jakościową i ilościową analizę staloskopową próbki stali podanej przez prowadzącego ćwiczenie;
- zidentyfikować stal na podstawie wykonanej analizy składu chemicznego;
- sformułować wnioski wynikające z przeprowadzonego ćwiczenia

UWAGA!

Przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia należy zapoznać się z instrukcją bhp obowiązującą w Laboratorium. Staloskop wolno uruchamiać wyłącznie za zgodą i pod nadzorem prowadzącego ćwiczenie.