

J. Szymański, M. Szulc, L. Tyczyńska

Instytut Metalurgii

#### METODYKA IZOLOWANIA I OZNACZANIA WTRĄCEŃ TLENKOWYCH W STALI ŻAROODPORNEJ OPOROWEJ

Streszczenie. W pracy wykonano ilościowe i jakościowe oznaczenie nie metalicznych wtrąceń tlenkowych w stali H25 J5. Dobrano odpowiedni elektrolit warunkujący bezwzględne rozpuszczanie badanej próbki. Mikroanalizę wyizolowanych wtrąceń tlenkowych przeprowadzono na "Spekolu" firmy Zeiss.

Każdy ze składników wtrąceń tlenkowych oznaczono kilkoma metodami, znajdując metodę o największej czułości i dającą najlepszą powtarzalność wyników. Opracowana metoda spełnia swe zadania przy oznaczaniu jakościowym i ilościowym wtrąceń niemetalicznych w stali H25 J5.

### 1. Wstęp

Skład wtrąceń niemetalicznych i ich wpływ na obrabialność i własności mechaniczne stali jest od dawna uważany za bardzo ważny czynnik w metalurgii. W ciągu ostatnich lat przeprowadzono znaczną ilość badań laboratoryjnych i przemysłowych dotyczących pochodzenia (1) i oznaczania składu wtrąceń niemetalicznych (2), przy czym bodźcem do tych badań była zarówno chęć zmniejszenia ilości wybraków wywołanych przez wtrącenia, jak i bardziej rygorystyczne wymagania stawiane przez odbiorców stali. Mając powyższe na uwadze można przewidzieć, że wymagania odnośnie metod oznaczania wtrąceń niemetalicznych w stali będą wzrastać w miarę dążenia do uzyskania stali lepszej jakości.

Powszechnie obecnie stosowanymi metodami oznaczania wtrąceń niemetalicznych są metody elektrolityczne, polegające na anodowym rozpuszczaniu próbek stalowych. W czasie elektrolizy następuje selektywne rozpuszczanie osnowy metalicznej i wydzielanie wtrąceń niemetalicznych.

Warunkiem prawidłowego przeprowadzenia izolacji elektrolitycznej jest także dobranie składu elektrolitu i gęstości prądu, aby zachodziło swobodne rozpuszczanie osnowy metalicznej przy równoczesnym całkowitym nienaruszaniu izolotu, stopniowo gromadzącego się na powierzchni anody. Otrzymany izolot stanowi dogodny materiał do mikroanalizy chemicznej, obserwacji mikroskopowych oraz badań rentgenograficznych.

Zadaniem niniejszej pracy było ustalenie najważniejszych warunków wyodrębniania i metod mikroanalizy chemicznej dla ustalenia zawartości i składu wtrąceń tlenkowych w stali H25 J5 o składzie podanym w tabelicy 1.

Tablica 1

Skład chemiczny stali H25 J5

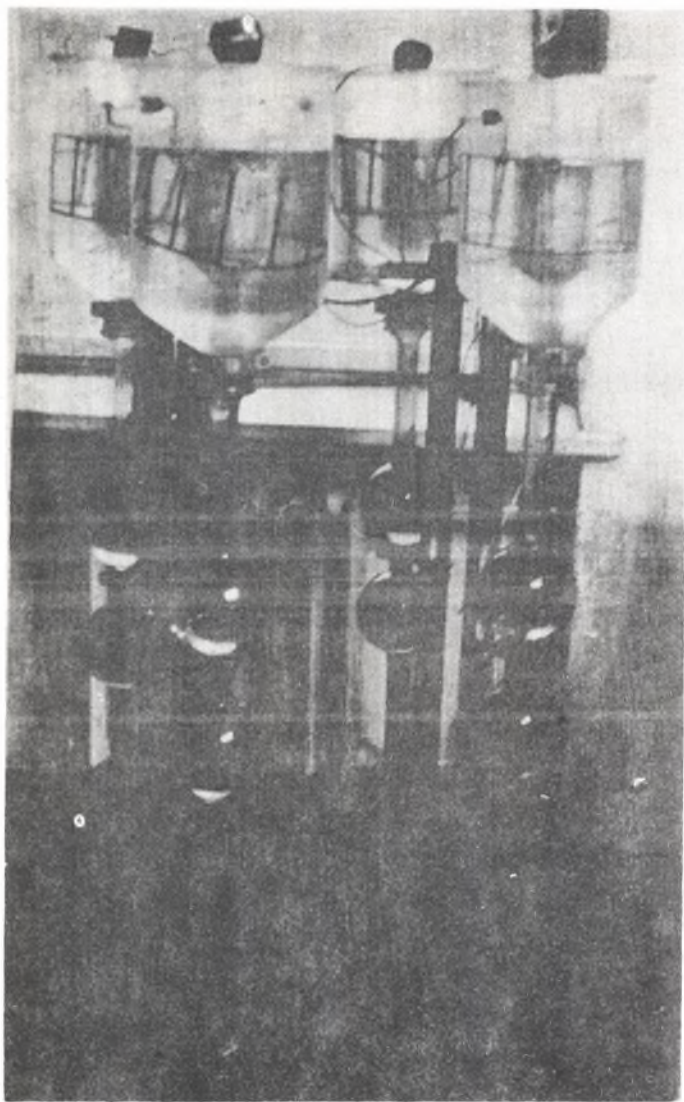
Pierwiastek	Zawartość (%)	Pierwiastek	Zawartość (%)
C	0,12	Cr	23,0 ÷ 27,0
M <sub>n</sub>	0,7	Ni	max. 0,6
Si	1,2	Al	4,5 ÷ 6,5
P	0,035	Fe	reszta
S	0,030		

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Izolacja elektrolityczna wtrąceń

Anodowe rozpuszczanie próbek przeprowadzono w urządzeniu wykonanym przez Instytut Metali Żelaznych i przedstawionym na rys. 1. Z powodu braku danych literaturowych odnośnie izolacji elektrolitycznej wtrąceń niemetalicznych ze stali H25 J5 zaistniała konieczność przeprowadzenia prób nad doborem odpowiedniego anolitu.

Dobranie składu elektrolitu napotykało na trudności spowodowane dużą zawartością pierwiastków stopowych (23,0% - 27,0% Cr, 4,5% - 6,5% Al), mogących powodować szereg reakcji ubocznych (pasywacja anody, wtrącanie wodorotlenków itp.).



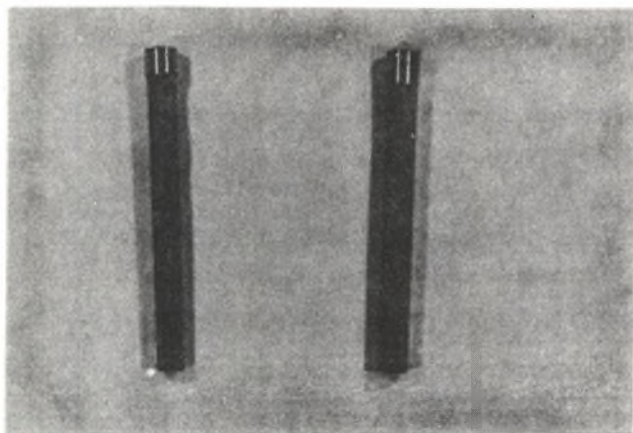
Rys. 1. Aparatura do elektrolitycznego izolowania wtrąceń

Przy ustalaniu elektrolitu kierowano się zasadą, że powinien on w czasie elektrolizy dodatkowo wpływać na tworzenie się jonów kompleksowych rozpuszczonego metalu, zapobiegając jednocześnie zanieczyszczeniu izolatu przez wodorotlenki. Powinien on również utrzymywać pH na takim poziomie, aby nie zachodziło zniszczenie mniej trwałych tlenkowych faz wtrąceń typu ortokrzemianów  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_2\text{SiO}_2$  lub wustytu  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ . Przeprowadzając próby nad doborem elektrolitu dla stali H25 J5 jako parametry stałe ustalono czas elektrolitycznego rozpuszczania próbek (20-22 godz.), gęstość prądu 0,01-0,02 A/cm<sup>2</sup> oraz skład katolitu (6%-owy cytrynian sodowy), a jako parametr zmienny skład anolitu. pH zastosowanych elektrolitów badano na pehametrze typu LBS-66. Elektrolitycznemu rozpuszczaniu poddawano próbki w anolitach o następującym składzie.

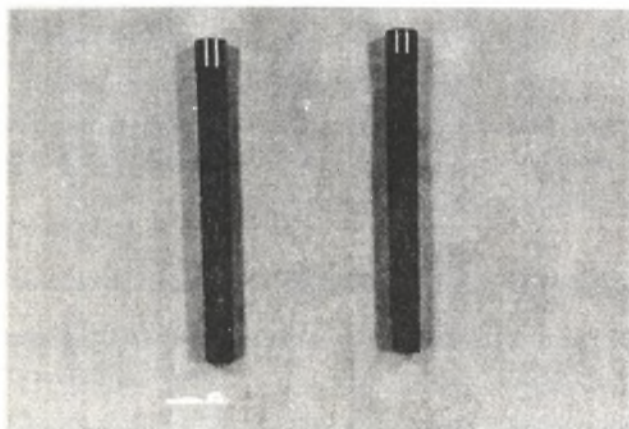
- a) 2,5% wag.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$   
 1,5 "  $\text{CH}_3\text{COONa}$   
 1,0 "  $\text{NaCl}$  pH = 7-8  
 1,0 "  $\text{KJ}$   
 0,5 "  $\text{KCNS}$
- b) 3,0% wag.  $\text{FeSO}_4$   
 0,3 "  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  pH = 5-6  
 1,0 "  $\text{NaCl}$
- c) 1,0% wag.  $\text{NaCl}$   
 5,0 "  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}_3$   
 1,5 "  $\text{CH}_3\text{COONa}$  pH = 7-8  
 1,0 "  $\text{KJ}$
- d) 10,0% wag.  $\text{HCl}$   
 6,0 "  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 0,5 "  $(\text{NH}_2\text{OH}_2) \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  pH = 1-2.

Na podstawie obserwacji przebiegu elektrolizy oraz wizualnej oceny próbek po rozpuszczeniu za najwłaściwszy uznano elektrolit o składzie "d" i pH 1-2.

Na rys. 2 pokazano próbkę po izolacji przy użyciu wybranego elektrolitu (elektrolit "d"). Przy elektrolitach obojętnych i słabo kwaś-



Rys. 2. Wygląd zewnętrzny próbek poddawanych elektrolitycznej izolacji



Rys. 3. Wygląd zewnętrzny próbek po elektrolitycznej izolacji wtrąceń  
(w elektrolicie "a")



nych (elektrolity "a,b,c") następowało wżerowe rozpuszczanie próbek (rys. 3), co jest prawdopodobnie wynikiem lokalnego wzrostu potencjału anodowego w czasie elektrolizy.

## 2.2. Wyodrębnianie wtrąceń tlenkowych z osadu poelektrolitycznego

Przy oznaczaniu wtrąceń tlenkowych, oprócz właściwego przebiegu izolacji elektrolitycznej, zasadniczą rolę odgrywa prawidłowy sposób wydzielania tlenków z osadu poelektrolitycznego. Sposób ten musi być tak dobrany, aby zapewniał całkowity rozkład węglików i azotków przy jednoczesnym nienaruszaniu wtrąceń tlenkowych.

Wyodrębnianie wtrąceń tlenkowych z osadu poelektrolitycznego przeprowadzono za pomocą chloranu potasowego w środowisku kwaśnym (3).

Osad poelektrolityczny przemywano wodą destylowaną i 1%-owym kwasem askorbinowym i odwirowywano każdorazowo przez 7 min. przy 2500 obr/min. Następnie osad spłukiwano do zlewki 1%-owym kwasem askorbinowym, dodawano miążgę sączkową (otoczenie drobnych wtrąceń i niedopuszczenie do powstawania strat) i w temperaturze 60°C dwukrotnie żugowano osad 20%-owym i 1%-owym wodorotlenkiem sodu. Po kolejnym odwirowaniu i odsączeniu zalewano osad 10%-owym kwasem solnym i po podgrzaniu do temperatury 85°C przeprowadzono rozkład węglików 5%-owym chloranem potasowym. Roztwór pozostawiono do odstania przez kilkanaście godzin i po zdekantowaniu zadawano osad rozcieńczonym kwasem solnym, gotowano i sączono na gorąco. Osad zawierający tlenki i miążgę sączkową prażono w tyglu platynowym w temperaturze 530°C. Wyprażony osad tlenków przeprowadzono w roztwór i poddano mikroanalizie.

## 2.3. Mikroanaliza wtrąceń tlenkowych

Analizę wtrąceń tlenkowych przeprowadzano kalorymetrycznie na spektrofotometrze "Spekal" firmy Zeiss.

Dla wyizolowanych wtrąceń tlenkowych ustalono w oparciu o dane literaturowe (4, 5) metodykę oznaczania zawartości poszczególnych pierwiastków.

## a) Oznaczanie krzemu

Krzemu oznaczano metodami:

- 1 - metodą molibdenianową,
- 2 - metodą błękitu krzemolibdenowego.

W metodzie molibdenianowej oznaczamy krzem doprowadzany jest do postaci żółtego kompleksowego kwasu krzemomolibdenowego.

Mała czułość tej metody nie pozwalała osiągnąć powtarzalnych, a co za tym idzie wiarygodnych wyników. Bardziej precyzyjną okazała się metoda opierająca się na oznaczaniu krzemu w postaci błękitu krzemomolibdenowego. Oznaczanie krzemu tą metodą polega na przeprowadzeniu zawartego w roztworze kwasu krzemowego w kompleksowy związek krzemomolibdenowy za pomocą molibdenianu amonu, zredukowaniu związku krzemomolibdenowego chlorkiem cynowym do błękitu molibdenowego i pomiaru ekstynkcji zabarwionego roztworu.

10 ml badanego roztworu odmierzano pipetą do kolby miarowej pojemności 100 ml, zobojętniano 10%-owym kwasem solnym, rozcieńczano do objętości około 30 ml, dodawano 5 ml 0,5 n kwasu siarkowego oraz 5 ml roztworu molibdenianu amonu, mieszając roztwór po dodaniu każdego odczynnika.

Po 5 minutach dodawano 20 ml 8 n kwasu siarkowego, mieszano dodawano 10 ml roztworu chlorku cynowego, dopełniano wodą do kreski i po upływie 10 minut fotometrowano przy długości fali 750 nm. Czułość metody jest duża, absorpcja właściwa wynosi 0,60.

## b) Oznaczanie manganu

W celu oznaczenia zawartości manganu przebadano metody:

- 1 - metodę nadmanganianową
- 2 - metodę formaldoksymową.

W metodzie pierwszej podstawę oznaczenia stanowi fioletowe zabarwienie uzyskiwane w wyniku utleniania jonów manganowych w środowisku kwaśnym przez silne utleniacze. Podstawą metody formaldoksymowej jest reakcja między manganem i formaldehydem zachodząca w środowisku zasadowym.

Reakcja daje brunatnoczerwony kompleks, w którym mangan jest na IV stopniu utlenienia. Obie przebadane metody dawały wiarygodne i powtarzalne wyniki.

Do oznaczania wybrano metodę formaldoksymową, ponieważ jest to metoda szybsza i prostsza (nie zachodzi konieczność usuwania chlorków) oraz bardziej czuła (absorpcja właściwa w metodzie nadmanganianowej wynosi 0,044, natomiast w metodzie formaldoksymowej 0,2).

Oznaczanie przeprowadzano w następujący sposób 50 ml badanej próbki umieszczonej w kolbie na 100 ml doprowadzono amoniakiem do pH 3-4, dodawano 1 ml 3%-owego roztworu winianu sodowo-potasowego, kilka kropli 2%-owego roztworu cjanu potasu, 20 mg kwasu askorbinowego, 4 ml roztworu formaldoksymu oraz 1 n roztworu wodorotlenku sodu w ilości 2 ml ponad stan zobojętnienia.

Po upływie 10 minut mierzono absorpcję barwnego roztworu przy długości fali 475 nm.

### c) Oznaczanie chromu

Chrom oznaczano metodami:

- 1 - metodą wersenianową
- 2 - metodą dwufenylokarbazydową.

Wersenian sodowy tworzy z kationami o własnościach chromoforowych (Fe, Cr, Cu, Co, Ni) zabarwione kompleksy, co stanowi podstawę zastosowania wersenianu do kolorymetrycznego oznaczania tych metali.

Metoda wersenianowa jest prosta i uniwersalna, jednak nie można jej zastosować do oznaczania chromu w badanych próbkach. Przyczyną była mała czułość metody (absorpcja właściwa około 0,003) nie pozwalająca przy badanych stężeniach wyznaczyć krzywej wzorcowej.

W metodzie dwuferylokarbazydowej podstawą oznaczenia stanowi fioletowe zabarwienie powstające w wyniku reakcji dwuferylokarbazydu z jonami chromu VI-wartościowego w środowisku kwaśnym.

$\text{Cr}^{3+}$  utlenia się do  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  za pomocą nadmanganianu potasu, a nadmiar niezużytego nadmanganianu rozkłada się za pomocą azydru sodowego.



Do 10 ml badanego roztworu umieszczonego w zlewce dodawano nieco kwasu siarkowego i odparowywano. Po ostudzeniu dodawano 30 ml wody destylowanej, kilka kropli roztworu nadmanganianu potasu i ogrzewano przez kilkanaście minut. Nadmiar środka utleniającego zredukowano dodając kilka kropli 2,5%-owego roztworu azydku sodowego do odbarwienia roztworu.

Ostudzony roztwór przenoszono ilościowo do kolbki na 100 ml, dodawano 2 ml roztworu dwuferylokarbazydu dopełniano wodą destylowaną do kreski. Fotometrowano barwny roztwór przy długości fali 546 nm.

#### d) Oznaczanie glinu

Do oznaczenia glinu zastosowano metody:

- 1 - metodę aluminonową
- 2 - metodę eriochromocyjaninową.

W przeprowadzeniu badań odrzucono metodę eriochromocyjaninową, ponieważ nadmiar chromu III-wartościowego obecnego w badanym roztworze przeszkadzał w występowaniu zabarwienia (fiołowoczerwony kompleks glinu z eriochromocyjaniną R).

W metodzie aluminonowej podstawę oznaczenia stanowi czerwone zabarwienie powstające w wyniku reakcji jonów glinu z aluminonem w środowisku octanowym.

10 ml badanego roztworu odmierzano pipetą do kolby miarowej na 100 ml, doprowadzano do pH 1, dodawano 4 ml 1%-owego roztworu kwasu askorbinowego. Po upływie 5 minut dodawano 10 ml roztworu gumy arabskiej, 10 ml roztworu octanu amonu, mieszano i na okres 10 minut pozostawiono kolbkę na łaźni wodnej.

Pomiar absorpcji barwnego roztworu wykonywano przy długości fali 525 nm. Metoda ta charakteryzuje się dużą czułością, absorpcją właściwa wynosi 0,36-0,90.

## e) Oznaczanie żelaza

Żelazo oznaczano metodą rodankową (absorbpcja właściwa 0,43). Podstawą oznaczenia stanowi reakcja jonów  $\text{CNS}^-$  z jonami  $\text{Fe}^{3+}$  prowadząca do powstania barwnych jonów kompleksowych  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{CNS})_2^+$  aż do  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ .

Do kolbki na 100 ml wprowadzano 10 ml badanego roztworu, zadawano 2 ml stężonego kwasu azotowego oraz kilkoma kroplami 3%-owego nadtlenku wodoru. Po dokładnym zmieszaniu dodawano 20 ml 20%-owego roztworu rodanku potasu i dopełniano wodą destylowaną do kreski. Fotometrowano przy długości fali 495 nm po upływie 30 minut.

Dla każdego z oznaczanych pierwiastków wykonano krzywe wzorcowe według przepisów podanych powyżej. Każdą badaną próbkę izolowano trzykrotnie i oznaczano sumą wtrąceń tlenkowych oraz wykonano mikroanalizy. Wyniki wykonanych analiz próbek stali H25 J5 z wytopów przemysłowych zestawiono w tabelicy 2. Wskazują one na przewagę wtrąceń typu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w badanej stali.

Tabelica 2

Zestawienie wyników analiz wtrąceń niemetalicznych w stali H25 J5

Nr próbek	% wtrąceń w stali	% FeO	% MnO	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	2	3	4	5	6	7
1	0,51	6,2	1,3	12,4	36,3	40,8
1	0,72	9,3	ślady	10,8	39,5	38,6
1	0,68	5,4	1,7	13,2	35,7	42,3
2	0,48	4,2	ślady	16,4	32,8	44,0
2	0,73	3,8	1,1	10,5	38,7	41,3
2	0,54	6,7	ślady	11,2	40,1	38,6
3	0,39	9,6	ślady	12,7	38,0	37,2
3	0,62	3,6	2,1	18,7	34,2	37,0
3	0,58	8,6	1,2	11,2	30,0	42,5
4	0,51	5,6	ślady	16,4	41,2	44,8
4	0,67	3,4	ślady	17,2	35,4	40,2
4	0,43	4,8	3,2	10,8	37,2	36,4

### 3. Wnioski

1. Elektrolityczna izolacja wtrąceń dla stali H25 J5 przebiega prawidłowo w anodzie o składzie:  
10,0% wag HCl  
6,0 "  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$   
0,5 "  $(NH_2OH) \cdot H_2SO_4$   
i przy pH = 1-2.
2. Rozrzuty wyników znaczeń zawartości wtrąceń tlenkowych wynikają z nierównomiernego rozłożenia wtrąceń w stali.
3. Przeprowadzone analizy na próbkach wytopów przemysłowych wskazują na duży stopień zanieczyszczenia stali H25 J5.

### LITERATURA

1. G. König, Th. Ernst - Radex Rundschau, 1970, nr 2, s. 67-98.
2. G. König, Th. Ernst - Radex Rundschau, 1970, nr 1, s. 45-63.
3. A. More - Archiw. f.d. Eisenhüttenwesen, 1966, nr 6, s. 473-481.
4. Z. Marczenko - Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków, WNT Warszawa 1968.
5. P. Klinger, W. Koch - Beiträge zur Metallkundelichen Analyse, Düsseldorf, 1949.

## МЕТОДИКА ОБСОБЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЖАРПРОЧНОЙ СТАЛИ СОПРОТИВЛЕНИЯ

### Р е з ю м е

Проводилось количественное и качественное определение неметаллических включений в стали X 25 Ю 5 (H25 J5). Подбран соответствующий электролит, который позволяет проводить растворение без взвешивания исследуемого образца. Проводились микроанализы обособленных окисных включений, определенных с помощью "спекля" фирмы Zeiss. Каждый составный элемент окисных включений определялся с применением нескольких методов исследования. Выбирался такой метод исследования, который позволяет получить наибольшую точность измерения. Разработанный метод определения позволяет качественно и количественно определить неметаллические включения в стали X 25 Ю 5 (H25 J5).

## METHOD OF ISOLATION AND DETERMINATION OF OXIDE INCLUSIONS IN HEAT-RESISTING STEEL

### S u m m a r y

A quantitative and qualitative determination of nonmetallic oxide inclusions in steel quality H25 H5 has been described in this paper. A suitable electrolyte has been selected conditioning a pitless dissolution of the tested sample.

The microanalysis of isolated oxide inclusions was performed by means of "Spekol" a Zeiss product.

Each component of the oxide inclusions was determined by different methods, in order to discover the best one i.e. the most sensitive and giving the optimal repeatability of results. The designed method is efficient by determining qualitative and quantitative nonmetallic inclusions in steel H25 H5.