ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ ТВЕРДЫЕ СПЕЧЕННЫЕ. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

ГОСТ 28817—90
(СТ СЭВ 6747—89, ИСО 4503—78,
ИСО 4883—78)

Издание официальное

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО УПРАВЛЕНИЮ
КАЧЕСТВОМ ПРОДУКЦИИ И СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.018.25—138.8:620.179.152:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ ТВЕРДЫЕ СПЕЧЕННЫЕ. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Sintered hardmetals. Determination of metallic elements by X-ray fluorescence

ГОСТ 28817—90

(СТ СЭВ 6747—89, ИСО 4503—78, ИСО 4883—78)

ОКСТУ 1709

Дата введения с 01.07.91

Настоящий стандарт устанавливает рентгенофлуоресцентный метод определения титана, тантала, кобальта, ниобия, вольфрама и железа в сложных карбидах, твердосплавных карбидных смесях и предварительно спеченных твердых сплавах (далее твердые сплавы) при массовой доле: титана от 1,0 до 40,0%, кобальта от 1,0 до 60,0%, тангала от 0,1 до 35,0%, железа от 0,01 до 3,0%, ниобия от 0,05 до 15,0%, вольфрама от 45,0 до 95,0%.

Метод основан на возбуждении характеристического вторичного рентгеновского излучения определяемого компонента и регистрации этого излучения спектрометрической аппаратурой.

Допускается проводить анализ по международным стандартам ИСО 4503 и ИСО 4883, приведенным в приложениях 1 и 2.

При разногласиях анализ проводится по стандарту.

1. АППАРАТУРА

1.1. Оборудование лабораторное обычное.

1.2. Спектрометр рентгенофлуоресцентный СРМ-20М, СРМ-25 или любого другого типа.

1.3. Комплекс вычислительный.

1.4. Пресс с усилием 10 т/см^2.

2. МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спирт этиловый ректификованный технический ГОСТ 18300.

Кислота борная.

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1991

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта СССР

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Вата.

Стандартные образцы категории ОСО и СОП, в которых аттестованное содержание компонентов не отличается от анализируемых более чем в два раза.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Подготовка анализируемых проб и стандартных образцов.

В прессформу засыпают 4—5 г борной кислоты ровным слоем. На полученную подложку из борной кислоты высыпают ровным слоем 4—5 г анализируемой пробы. Прессуют таблетку и помещают ее в кассету прибора.

Аналогично изготавливают таблетки стандартного образца.

Стандартные образцы по гранулометрическому составу должны соответствовать анализируемой пробе.

3.2. На спектрометре устанавливают характеристическую длину волны определяемого компонента; на квантометре фиксируют каналы, по которым будет производиться отсчет характеристического излучения определяемого компонента.

Одновременно устанавливают рабочее напряжение и ток на рентгеновской трубке. Все параметры измерения, включая материал анода рентгеновской трубки, выбирают таким образом, чтобы получить оптимальное число импульсов, при этом необходимо использовать следующие аналитические линии: титан — $K_{\alpha 1,2}$; ниобий — $K_{\alpha 1,2}$; тантал — L_{α}; вольфрам — L_{α}; железо — $K_{\alpha 1,2}$; кобальт — $K_{\alpha 1,2}$.

Подключают вычислительный комплекс и вводят в него программу, необходимую для обработки результатов анализа.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю компонента ($C_{i\,\text{пр}}$) в процентах вычисляют по формуле

$$C_{i\text{пр}} = K_i \cdot C_{i\text{ст}} \cdot \frac{\mu_{i\text{пр}}}{\mu_{i\text{ст}}}, \qquad (1)$$

где K_i — отношение интенсивностей характеристического вторичного рентгеновского излучения i-го компонента анализируемой пробы и стандартного образца, вычисляемое по формуле

$$K = \frac{J_{i\text{пр}}}{J_{i\text{ст}}}, \qquad (2)$$

где $J_{i\,\text{пр}}$, $J_{i\,\text{ст}}$ — интенсивности характеристического вторичного рентгеновского излучения i-го компонента в пробе и стандартном образце;

$C_{i\,пр}$, $C_{i\,ст}$ — концентрации i-го компонента в пробе и стандартном образце, %;

$\mu_{i\,пр}$, $\mu_{i\,ст}$ — коэффициенты массового поглощения рентгеновского излучения i-го компонента в пробе и стандартном образце, вычисляемые по формуле

$$\mu_{i\,пр(ст)} = \sum_{к} \mu_i^к \cdot C^к_{пр(ст)}, \qquad (3)$$

где $\mu_i^к$ — массовый коэффициент поглощения характеристического излучения i-го компонента анализируемой пробы (стандартного образца).

к = 1, 2, 3, ... n.

Таким образом, массовая доля компонента ($C_{i\,пр}$) в процентах вычисляют по формуле

$$C_{i\,пр} = K_i \cdot (C_{i\,ст} - C_{i_\alpha}) \frac{\sum_{к} \mu_i^к \cdot (C^к_{пр} - C_{i_\alpha})}{\sum_{к} \mu_i^к \cdot (C^к_{ст} - C_{i_\alpha})}, \qquad (4)$$

где $C_{i\alpha}$ — учет фона производится вычитанием интенсивности фона, замеренной на линии, расположенной рядом с аналитической линией определяемого компонента, из интенсивности аналитической линии определяемого компонента в анализируемой пробе и стандартном образце.

4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в таблице.

Определяемый компонент	Массовая доля компонента, %	Абсолютные допустимые расхождения, %
Титан	От 1,0 до 5,0 включ. Св. 5,0 » 10,0 » » 10,0 » 40,0 »	0,06 0,20 0,30
Тантал	От 0,1 до 3,0 включ. Св. 3,0 » 10,0 » » 10,0 » 20,0 » » 20,0 » 35,0 »	0,06 0,10 0,20 0,30
Кобальт	От 1,0 до 5,0 включ. Св. 5,0 » 15,0 » » 15,0 » 45,0 » » 45,0 » 60,0 »	0,09 0,20 0,30 0,50

Продолжение

Определяемый компонент	Массовая доля компонента, %	Абсолютные допустимые расхождения, %
Железо	От 0,01 до 0,1 включ. Св. 0,1 » 1,0 » » 1,0 » 3,0 »	0,006 0,05 0,09
Ниобий	От 0,05 до 0,1 включ. Св. 0,1 » 1,0 » » 1,0 » 5,0 » » 5,0 » 15,0 »	0,005 0,06 0,10 0,30
Вольфрам	От 45 до 60 включ. Св. 60 » 80 » » 80 » 95 »	0,7 1,0 1,2

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Рекомендуемое

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СТАНДАРТ ИСО 4503—78

Твердые сплавы. Определение содержания металлических элементов рентгеновской флуоресценцией. Метод плавления

1. Назначение

Настоящий стандарт устанавливает рентгеновский флуоресцентный метод определения кобальта, хрома, железа, марганца, молибдена, никеля, ниобия, тантала, титана, вольфрама, ванадия и циркония в карбидах и твердых сплавах.

2. Область применения

Метод применим к:

карбидам ниобия, тантала, титана, ванадия, вольфрама и циркония;

смесям этих карбидов и металлическим связкам;

всем маркам предварительно спеченных или спеченных твердых сплавов, полученных из этих карбидов

Массовая доля элементов приведена в табл 1

Таблица 1

Определяемый элемент	Массовая доля, %
Кобальт	0,05—50
Хром	0,05—2,0
Железо	0,05—2,0
Марганец	0,05—2,5
Молибден	0,05—5,0
Ниобий	0,05—15
Никель	0,05—5,0
Тантал	0,10—30
Титан	0,3—30
Ванадий	0,15—4,0
Вольфрам	45—95
Цирконий	0,05—2,0

3. Сущность

Определяется метод измерения интенсивности характеристического рентгеновского спектра элементов. Для ликвидации влияний размера частиц и влияний интерференции испытуемая порция растворяется в соответствующей смеси кислот и преобразуется в сульфаты или непосредственно окисляется. Сульфаты или оксиды затем расплавляются в смеси тетрабората натрия и соединения бария.

4. Интерферентные элементы

Следует учесть влияние, например, линейной интерференции титана и вольфрама на ванадий.

5. Реагенты

Во время анализа используйте реагенты только известной аналитической марки и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

5.1. Пероксид бария, безводный, или карбонат бария, безводный.

5.2. Тетраборат натрия, безводный.

Для обеспечения обезвоживания нагрейте тетраборат натрия примерно до 400°С.

5.3. Фтористоводородная кислота, ρ 1,12 г/мл.

5.4. Азотная кислота, ρ 1,24 г/мл (азотная кислота, ρ 1,42 г/мл, разбавленная 1+1).

5.5. Серная кислота, ρ 1,54 г/мл (серная кислота, ρ 1,84 г/мл, разбавленная 1+1).

6. Аппаратура

Обычная лабораторная аппаратура.

6.1. Рентгеновский спектрометр.

6.2. Печи для окисления испытуемой порции от 700 до 900°С и для подготовки расплава бората, примерно, при 1100°С.

6.3. Платиновые тарелочки, 50 до 100 мл.

Примечание. Желательно использовать тарелочки, изготовленные из 95% Pt + 5% Au.

6.4. Пластина с отполированной поверхностью из сплава платины составом, например, 85% Pt + 10% Rh + 5% Au или 95% Pt + 5% Au.

Примечание. Пластина должна иметь температуру на поверхности от 300 до 400°С, при котором диск из бората легко отсоединялся и не растрескивался.

6.5. Латунные кольца или жаропрочные стальные цилиндры, или графитовые цилиндры.

Примечание. Вместо пластины и латунных колец можно использовать формы из графита или жаропрочной стали.

6.6. Приспособление для сухого или мокрого шлифования.

7. Подготовка образца

7.1. Образец следует измельчить в ступке, изготовленной из материала, который не влияет на состав образца. Измельченный материал следует просеять через сито с отверстиями 2 мм при использовании метода растворения в кислоте или просеять через сито с отверстиями 0,18 мм при использовании метода окисления.

7.2. Анализ следует проводить на двух или трех испытуемых порциях.

8. Процедура

8.1. Взвесьте с точностью до ближайших 0,001 г примерно 0,5 г испытуемого образца.

Примечание. Если в состав образца входит смазка, следует внести поправку на содержание смазки.

8.2. Испытуемую порцию помещают на платиновую тарелочку и либо растворяют, либо окисляют. Процедуру окисления не используют, если содержание молибдена превышает 0,1% (м/м).

8.2.1. Добавьте 15 мл азотной кислоты в неокисленную или частично окисленную порцию, умеренно нагрейте тарелочку, добавьте капля за каплей 2 мл фтористоводородной кислоты и выдержите тарелочку при умеренной температуре.

После полного растворения испытуемой порции добавьте 1—2 мл серной кислоты. Высушите и нагрейте примерно при 600°С до тех пор, пока не прекратится образование SO_3. Охладите.

Так как существует возможность перемещения молибдена из одного тигеля в другой, то постарайтесь избежать такого перемещения во время процесса нагрева. Поэтому не нагревайте образцы с высоким и низким содержанием молибдена в печи в одной партии.

8.2.2 Окислите испытуемую порцию на воздухе в печи при температуре от 700 до 900°С в течение 1 часа. Если достигнуто полное окисление, то продолжайте, как указано в п. 8.3. Если не достигнуто полное окисление (как, например, в твердых сплавах с высоким содержанием титана), то продолжайте, как указано в п. 8.2.1.

8.3. Хорошо перемешайте испытуемую порцию с расплавленной буферной смесью, содержащей (15±0,01) г тетрабората натрия и (4±0,01) г пероксида бария или (4,5±0,01) г карбоната бария и постепенно нагревайте тарелочку до тех пор, пока ее содержимое не расплавится полностью и не окончится реакция. Накройте тарелочку крышкой. Растворите оксиды, расплавив их при температуре примерно 1100°С в течение 10—15 мин. Для получения однородной массы помешайте расплав.

8.4. Налейте расплав в предварительно нагретое кольцо, помещенное на опорную пластину, лежащую на нагревательном устройстве с температурой 300—400°С. Оставьте охлаждаться до тех пор, пока диск не отойдет от пластины. Поместите диск с кольцом на асбестовую пластину и дайте им остыть до комнатной температуры.

8.5. Проведите сухое или мокрое шлифование диска на шлифовальном устройстве до получения гладкой и ровной поверхности.

Примечание. Окончательное сухое или мокрое шлифование должно быть выполнено наждачной бумагой № 220. Следует соблюдать осторожность при шлифовании всухую, чтобы избежать загрязнения образца шлифовальной бумагой.

8.6. Анализ с помощью рентгеновской спектрометрии.

9. Рентгеновский флуоресцентный анализ

9.1. Для получения оптимального числа импульсов следует учесть все параметры измерения, включая материал мишени рентгеновской трубки.

9.2. Следует использовать аналитические линии, показанные в табл. 2.

Таблица 2

Элемент	Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Ti, V, Zr	Ta, W
Аналитическая линия	$K_{\alpha\ 1,2}$	L_{α_1}

Примечание. Рекомендуется измерять все элементы в первом порядке отражения от кристалла LiA (200). При определении титана берутся измерения отражений второго порядка от кристалла PET (пентаэритрит).

9.3. В случае необходимости следует производить коррекцию на фон.

10. Подготовка калибровочных кривых

Калибровочные кривые должны строиться на основании синтетически подготовленных образцов, состав которых указан в п. 2, и которые должны примерно соответствовать маркам анализируемых твердых сплавов. При подготовке образцов известные количества металлов или их соответствующих соединений должны тщательно перемешиваться. Анализ смесей проводится так, как указано в пп. 8.2—8.6.

11. Запись результатов

11.1. Допуски

Отклонения двух или трех произвольных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля, %	Абсолютные допускаемые расхождения двух определений, %	Абсолютные допускаемые расхождения трех определений, %
От 0,05 до 0,4 включ.	0,04	0,05
Св. 0,4 » 2 »	0,20	0,25
» 2 » 10 »	0,30	0,35
» 10 » 30 »	0,4	0,5
» 30 » 95 »	1,0	1,2

11.2. Окончательный результат

Представляется среднее арифметическое значение приемлемых измерений, округленных до ближайшего значения (табл. 4).

Таблица 4

Массовая доля, %	Округление до ближайшего, %
От 0,05 до 0,4 включ.	0,01
Св. 0,4 » 30 »	0,1
» 30 » 95 »	1

12. Отчет об испытаниях

В отчет об испытаниях должна быть включена следующая информация:

а) ссылка на данный Международный стандарт;

б) подробная информация, касающаяся идентификации испытуемого образца;

в) полученные результаты;

г) процедуры, не указанные в данном Международном стандарте или рассматриваемые как второстепенные;

д) любые детали, не оговоренные в данном Международном стандарте, которые могут повлиять на результат.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Рекомендуемое

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СТАНДАРТ ИСО 4883—78

Твердые сплавы. Определение металлических элементов рентгеновской флуоресценцией. Метод растворения

1. Назначение

Стандарт устанавливает рентгеновский флуоресцентный метод определения кобальта, железа, марганца, молибдена, никеля, ниобия, тантала, титана, вольфрама, ванадия и циркония в карбидах и твердых сплавах. Результаты, определяемые этим методом по ИСО 4503 в тех же пределах, эквивалентны, а стандарты — взаимозаменяемы.

2. Область применения

Метод применим к:

карбидам ниобия, тантала, титана, ванадия, вольфрама и циркония; смесям этих карбидов и связующих металлов;

ко всем маркам предварительно спеченных, спеченных твердых сплавов, полученных из этих карбидов, минимальная массовая доля элементов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Определяемый элемент	Массовая доля, %
Кобальт	0,05	Тантал	0,10
Железо	0,05	Титан	0,2
Марганец	0,05	Ванадий	0,05
Молибден	0,05	Вольфрам	0,10
Ниобий	0,07	Цирконий	0,05
Никель	0,05		

3. Сущность

Измерение интенсивности характеристического спектра рентгеновского излучения определяемых элементов. Для исключения влияния эффектов, связанных с размерами частиц и взаимодействиями между элементами, проба растворяется в смеси фтористоводородной и азотной кислот.

4. Интерферентные элементы

Следует учитывать влияние, например, линейной интерференции титана и вольфрама на ванадий.

5. Реагенты

Во время анализа используйте реагенты только известной аналитической марки и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

5.1. Фтористоводородная кислота: $\varrho = 1{,}12$ г/мл.

5.2 Азотная кислота: $\varrho = 1{,}42$ г/мл.

5.3. Растворитель

Смешать две части фтористоводородной кислоты, одну часть азотной кислоты и две части дистиллированной воды.

5.4. Раствор винная кислота 200 г/л.

6. Аппаратура

Обычная лабораторная аппаратура.

6.1. Рентгеновский спектрометр, приспособленный для проведения анализа растворов.

6.2. Кюветы для образцов готовятся из материалов, стойких к воздействию смеси фтористоводородной и азотной кислот; окошки кювет закрываются пленкой толщиной 6 мкм, изготовленной из эфиро-пропилено-терефталевой кислоты.

7. Подготовка образца

7.1. Образец должен измельчаться в ступке, изготовленной из материала, не влияющего на состав образца. Измельченный материал должен быть просеян через сито с диаметром отверстия 2 мм.

7.2. Анализы следует проводить на двух или трех испытуемых порциях.

8. Процедура

8.1. Взвесьте в полипропиленовом стакане емкостью 150 мл (2±0,001) г испытуемого образца.

Примечание. Если в состав образца входит смазка, то следует внести поправку на содержание образца.

8.2. Добавьте к образцу 20 мл растворителя. Добейтесь полного растворения пробы путем 30-минутного нагревания на водяной бане.

8.3. Охладите раствор и поместите раствор в 50 мл мерную полипропиленовую колбу, содержащую 10 мл раствора винной кислоты.

Доведите объем водой до метки и перемешайте.

8.4. Отфильтруйте раствор через сухой фильтр в полипропиленовый стакан.

8.5. Заполните кювету раствором так, чтобы высота раствора была не менее 10 мм.

8.6. Проведите анализ с помощью рентгеновского спектрометра.

9. Рентгеновский флуоресцентный анализ

9.1. Подберите все параметры, включая материал мишени рентгеновской трубки для получения оптимального числа импульсов.

9.2. Использовать аналитические линии, показанные в табл. 2.

Таблица 2

Элемент	Co, Fe, Mo, Mn, Nb, Ni, Ti, V, Zr	Ta, W
Аналитическая линия	$K_{\alpha 1,2}$	L_{α_1}

9.3. Если есть необходимость, сделайте поправку на фон.

10. Построение градуировочных кривых

10.1. Построение градуировочных кривых должно проводиться с использованием, как минимум, пяти эталонных образцов, приготовленных по методу, описанному в разделе 8, исходя из точно известных количеств смесей чистых металлов или их соответствующих соединений. Для каждого типа твердых сплавов должна быть построена своя градуировочная кривая.

В качестве внешнего эталона используется эталонный образец, имеющий примерно тот же состав, что и анализируемый образец.

Градуировочные кривые должны быть построены для каждого элемента путем нахождения зависимости между его концентрацией и отношением интенсивности рентгеновского излучения эталонного образца и рентгеновского излучения внешнего эталона.

10.2. Элементы в испытуемом образце должны определяться нахождением отношения интенсивности рентгеновского излучения исследуемого образца к ин-

тенсивности рентгеновского излучения внешнего эталона и определения концентрации из соответствующей градуировочной кривой.

11. Запись результатов

11.1. Допуски

Отклонения двух или трех произвольных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля, %	Абсолютные допустимые расхождения двух определений, %	Абсолютные допустимые расхождения трех определений, %
От 0,05 до 0,4 включ.	0,04	0,05
Св. 0,4 » 0,2 »	0,20	0,25
» 2 » 10 »	0,30	0,35
» 10 » 30 »	0,4	0,5
» 30 » 95 »	1,0	1,2

11.2. Конечные результаты

Представляется среднее арифметическое значение приемлемых измерений, округленных до ближайшего значения (табл. 4).

Таблица 4

Массовая доля, %	Округление до ближайшего, %
От 0,05 до 0,4 включ.	0,01
Св. 0,4 » 30 »	0,1
» 30 » 95 »	1

12. Отчет об испытаниях

В отчет об испытаниях должны быть включены:

а) ссылка на данный Международный стандарт;

б) подробная информация, касающаяся идентификации образца;

в) полученные результаты;

г) процедуры, не указанные в данном Международном стандарте или рассматриваемые как второстепенные;

д) любые детали, способные повлиять на результат.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

С. Н. Суворова

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 27.12.90 № 3363

3. Приложения 1 и 2 настоящего стандарта подготовлены методом прямого применения международных стандартов ИСО 4503—78 «Твердые сплавы. Определение содержания металлических элементов рентгеновской флуоресценцией. Метод плавления» и ИСО 4883—78 «Твердые сплавы. Определение металлических элементов рентгеновской флуоресценцией. Метод растворения» Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 6747—89, кроме приложений 1 и 2

4. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела
ГОСТ 4461—77	2
ГОСТ 5817—77	2
ГОСТ 10484—78	2
ГОСТ 28058—89	2

gost.e-ecolog.ru