



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBNOVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232133
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 27/46

(22) Prihlášené 23 05 83
(21) (PV 3642-83)

(40) Zverejnené 14 05 84

(45) Vydané 14 12 86

(75)

Autor vynálezu

ŽEŽULA IVAN RNDr. CSc., KOŠICE

(54) Spôsob elektrochemického určenia množstva sulfidických vtrúsenín na lomových plochách ocelí

1

2

Elektrochemický spôsob určenia množstva sulfidických vtrúsenín na lomových plochách ocelí spočíva v tom, že sulfidické vtrúseniny na vyšetrovanej lomovej vzorke sa rozpustia v zriedenej kyseline chlór vodíkovej za súčasnej katodickej elektródovej polarizácie kovu vzorky. Tým sa zabráni rozpúšťaniu kovu a vzniklé množstvo sírovodíka sa po jeho absorpcii v roztoku hydroxidu sodného určí pomocou rozpúšťacej voltametrie na stacionárnej ortuťovej kvapkovej elektróde.

Vynález sa týka elektrochemického spôsobu určenia množstva sulfidických vtrúsenín na lomových plochách ocelí pre vyhodnotenie fraktografických skúšok ocelových vzoriek.

Doteraz sa množstvo sulfidických vtrúsenín na lomovej ploche oceli (ocelovej vzorky) stanovuje pomocou mikroskopického obrazu malej časti lomovej plochy, získaného napr. použitím rastrovacieho elektrónového mikroskopu, určením plošného podielu obrazu týchto vtrúsenín z celkovej plochy zobrazenej časti lomovej plochy.

Nevýhodou doterajšieho spôsobu určenia množstva sulfidických vtrúsenín na lomovej ploche je jednak to, že plošný podiel supluje hmotnostnú koncentráciu, jednak aj to, že tento údaj sa potom extrapoluje z plochy mikrosnímky na celú plochu lomu. Tým je takto určené množstvo zatažené výraznou chybou. Ani použitie elektrónovej mikrosondy alebo energiovo-disperznej analýzy nepredstavuje zásadne presnejší postup.

Obidva uvedené nedostatky odstraňuje vynález elektrochemického spôsobu určenia množstva sulfidických vtrúsenín na lomových plochách ocelí. Podstata tohto vynálezu spočíva v tom, že sulfidické vtrúseniny, ktoré sú tvorené predovšetkým sulfidom mangnatým, na povrchu lomu kovu sa rozpustia v roztoku zriedenej kyseliny chlorovodíkovej, pričom ale kov je zároveň aj výrazne katodicky polarizovaný.

Elektrolytom je uvedený roztok kyseliny a anódou je nejaký iný vhodný kov, napr. striebro. Za týchto podmienok sa kovová matrica vyšetrovanej lomovej plochy nerozpúšťa, dochádza iba k vývinu vodíka elektrolytickým rozkladom roztoku kyseliny chlorovodíkovej a mikrokvant sírovodíka chemickým rozkladom sulfidických vtrúsenín. Celý proces prebieha v inertnom anaerobnom prostredí, vytváranom prúdom argónu, ktorý unáša vzniklý sírovodík do roztoku hydroxidu sodného, kde dochádza k jeho kvantitatívnemu zachyteniu a finálnemu analytickému určeniu pomocou metódy rozpúšťacej voltametrie s použitím stacionárnej ortuťovej kvapkovej elektródy.

Vynález elektrochemického spôsobu určenia množstva sulfidických vtrúsenín na lomovej ploche ocelí je podľa prevedeného vyhladania odbornej a patentovej literatúry prvým spôsobom umožňujúcim skutočne kvantitatívne určenie úhrnného množstva sulfidov obsiahnutých na lomovej ploche oceli, pričom dosiahnutá presnosť je najmenej $\pm 10\%$ výsledného množstva alebo lepšie. Tým vynález umožňuje podstatne presnejšie merať a hodnotiť účinky sulfidických vtrúsenín na lámavosť ocelí.

Na pripojenom obrázku je znázornená používaná experimentálna sklenená aparátúra pre elektrochemický spôsob určenia množstva sulfidických vtrúsenín na lomových plochách ocelí:

Vo vyvíjacej nádobke **A** sa vkladá lomová vzorka upevnená na silnom ocelovom drôte prestrčenom gumovou zátkou tesne uzatvárajúcou hrdlo postranného tubusu nádobky. Do nádobky ústi sklenenou fritou ukončený vývod vedľajšieho (anodického) priestoru **2** so zábrusovým hrdlom pre vloženie striebornej elektródy **3** upevnenej tiež v gumovej zátke. Trubkou **4** sa privádza do nádobky inertný plyn. Na dno nádobky sa vkladá miešadielko pre magnetickú miešačku, umiestnenú pod vyvíjaciou nádobkou. Vyvíjacia nádobka je hore ukončená zábrusovým vývodom **5**, pre nástavec **6**, ktorý je spojený hadičkou **7** (z mäkčeného PVC) s prívodovou trúbkou **8** ústiaceou sklenenou fritou v zúženej časti elektroanalytickej nádobky **B**.

Táto nádobka má v hornej časti zábrusové hrdlá pre vloženie indikačnej (stacionárnej, ortuťovej, kvapkovej) elektródy **9**, referentnej elektródy **10**, a nádobky vedľajšieho priestoru **11**, ukončeného trubkou so zábrusom a sklenenou fritou a zhora zábrusom pre vkladanie striebornej anódy **12**. Na dno nádobky **B** sa opäť vloží miešadielko pre magnetickú miešačku umiestnenú pod nádobkou.

Okrem sklenenej aparatúry je na obrázku schematicky naznačené pripojenie potrebných prístrojov — zdroja **Z** rovnosmerného prúdu pre vyvíjaciú elektrolýzu a 3-elektrodového polarografu **P** pre finálnu rozpúšťaciu voltametrickú analýzu.

Na obrázku nie sú znázornené obidve magnetické miešačky, premývačky pre plyn s vodou, ktoré sú zaradené pred prívodnú trúbku **4** a za vývod **13**.

Vlastný postup elektrochemického spôsobu určenia množstva sulfidických vtrúsenín na lomových plochách ocelí je objasnený ďalej na príklade 1.

Príklad 1

Analyzovaná lomová vzorka sa najskôr mechanicky upraví tak, aby jej dĺžka nepresahovala 8—10 mm (počínajúc od lomovej plochy), pripevní sa k ocelovému, 1—2 mm silnému a asi 12—15 cm dlhému drôtu prestrčenému gumovou zátkou. Vzďialenosť zátky od vzorky sa upraví tak, aby vzorka sa nachádzala asi 10 mm odo dna vyvíjacej nádobky, ak gumová zátku tesne uzaviera zábrusové hrdlo postranného tubusu nádobky. Potom sa vzorka nalakuje rýchloschnúcim vodovzdorným lakom okrem vyšetrovanej lomovej plochy a lak sa nechá dobre zaschnúť po dobu dvoch hodín.

Anodický priestor vyvíjacej nádobky sa celkom naplní roztokom kyseliny chlorovodíkovej (1 M), vloží sa doňho strieborná elektróda a pevne uzatvorí.

Do vlastného priestoru vyvíjacej nádobky sa naleje cca 40 ml roztoku 2 M HCl, vloží sa doňho malé magnetické miešadielko

a na horný vývod nádoby sa nasadí zábrusový nástavec s PVC - hadičkou, ktorej druhý koniec je spojený s prírodnou trubicou elektroanalytickej nádoby. Vyvíjacia nádoba sa umiestni na plotnu elektromagnetickej miešačky a upevní na laboratórnom stojane.

Do elektroanalytickej nádoby sa odmerá presne 50 ml roztoku 2 M NaOH, vhodí sa magnetické miešadielko, vloží sa do príslušných zábrusových otvorov referentna elektróda, ďalej nádoba vedľajšieho priestoru naplnená roztokom 0,1 M NaOH s upevnenou striebornou anódou, a namiesto indikačnej elektródy sa príslušný tubus tesne uzatvorí zábrusovou zátkou. Celá nádoba sa umiesti na platňu magnetickej miešačky a upevní sa na stojane.

Za vývod plynov sa pripojí gumovou hadičkou premývačka pre plyn s vodou, druhá premývačka sa pripojí pred prírodnú trubicu pred vyvíjaciu nádobu.

Celá zostavená aparátúra sa potom dôkladne odvzdušní živým prúdom čistého argónu po dobu aspoň 30 minút. Upravená lomová vzorka, po zaschnutí laku a odvzdušnení aparátúry, sa vloží postranným tubusom do roztoku kyseliny vo vyvíjacej nádobe a gumová zátku nosiča vzorky sa tesne upevní v hrdle tubusu. Vyčnievajúca časť drôtu nosiča sa vodivo spojí s katódickým vývodom zdroja rovnomerného prúdu, strieborná anóda sa spojí s jeho anódickým vývodom a na elektródovú dvojicu sa odvetví elektrické napätie 1,5 až 2 V. Prúd inertného plynu sa pritom nepreruší a ponechá ďalej prechádzať miernym prúdom. Obe roztoky, vyvíjací kyslý aj absorbujúci alkalický sa behom analýzy intenzívne miešajú magnetickými miešadielkami.

Pokus sa nechá prebiehať po dobu 2 hodín. Potom sa zastaví miešanie roztokov, do elektroanalytickej nádoby sa vloží indikačná elektróda, preruší sa prítok plynu a vykoná sa finálne určenie množstva absorbovaného sírovodíka v roztoku alkalického hydroxidu metódou rozpúšťacej voltametrie.

Potom sa v pokuse pokračuje po dobu 30 minút a prevedie sa ďalšia analýza, po pr. aj ešte sa viackrát opakuje pokiaľ hodnota veľkosti voltametrickej vlny nenadobudne svojej maximálnej a konštantnej hodnoty. Podmienky finálnej rozpúšťacej voltametrickej analýzy sa doporučujú (v zhode s literárnymi prameňmi): elektródový potenciál zhromažďovacej fázy $-0,30$ V až $-0,50$ voltov, doba zhromažďovacej fázy 50 sekúnd až 5 minút, potenciálové rozmedzie spätnej polarizácie a registrácie kriviek $-0,3$ ($-0,5$) V až $-1,0$ V pri rýchlosti polarizácie 5 V/min. Každá voltametrická krivka sa registruje na novej ortufovej kvapke.

Kalibrácia metódy sa vykoná pomocou roztokov sulfidu sodného (tiež pripravených za anaerobných podmienok a najskôr faktorizovaných jodometricky). Zo získanej kalibračnej závislosti sa potom odčíta množstvo zachyteného sírovodíka a tým aj množstvo rozpustených sulfidov na vyšetrovanej lomovej ploche.

Elektrochemický spôsob určenia množstva sulfidických vtrúsenín na lomových plochách ocelí, možné využiť v skúšobníctve hutníckeho priemyslu ako aj vo výskumných a vývojových laboratóriách zabývajúcich sa problematikou metalurgie železa a oceli.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob elektrochemického určenia množstva sulfidických vtrúsenín na lomových plochách ocelí, vyznačujúci sa tým, že sulfidické vtrúseniny na lomovej ploche oceli sa rozpustia pôsobením zriedenej kyseliny chlorovodíkovej za súčasnej katódickej elektródovej polarizácie vyšetrovanej vzorky

oceli a po následnej absorpcii vzniklého sírovodíka v roztoku hydroxidu sodného sa jeho množstvo, ako miera množstva sulfidov pôvodne prítomných na lomovej ploche, určí pomocou rozpúšťacej voltametrie na ortufovej stacionárnej kvapkovej elektróde.

