



POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257601

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 22 C 37/00//
G 01 N 33/20

(22) Přihlášeno 20 05 86

(21) PV 3662-86.L

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

BIČOVSKÝ KAREL ing., PRAHA, GORNÝ MIROSLAV ing., ČELÁKOVICE

(54) Litina pro odlitky referenčních materiálů

Řešení se týká analýzy referenčních materiálů litiny a návrhů na složení jednotlivých vzorků při emisní optické atomové spektrometrické analýze. Obsah jednotlivých prvků v litině je dán čtyřmi koeficienty a to K_1 v rozmezí 3,5 až 4,0, K_2 v rozmezí 0,10 až 0,17, K_3 v rozmezí 1,0 až 1,6 a K_4 v rozmezí 6,5 až 7,5. Všechny koeficienty jsou stanoveny matematickými vztahy, to je násobky, součty a rozdíly násobků hmotnostních procent jednotlivých prvků, obsažených v litině.

Vynález se týká litiny pro odlitky referenčních materiálů pro emisní optickou atomovou spektrometrickou analýzu, obsahující uhlík, křemík, fosfor, síru, selen, telur, měď, nikl, mangan, chrom, molybden, wolfram, vanad, niob, hořčík, cer, lanthanoidy, hliník, titan, zirkon, vizmut, bór a železo.

Dosud se spektrometrické referenční materiály litiny vyrábějí v sadách o pěti až deseti členech, ve kterých jsou vzájemně kombinovaná odstupňovaná hmotnostní procenta až třiceti prvků. Tyto kombinace jsou dosud navrhovány nahodile, což vede k nepředvídatelným interelementárním vlivům. Tyto vlivy působí nepříznivě na spolehlivost přenosu atestovaných hodnot při kalibračním procesu emisní optické atomové spektrometrické analýzy a někdy jsou tak výrazné, že znemožní použití některé atestované hodnoty při kalibraci vůbec.

Uvedené nedostatky odstraňuje podle vynálezu litina pro odlitky referenčních materiálů pro emisní optickou atomovou spektrometrickou analýzu, obsahující uhlík, křemík, fosfor, síru, selen, telur, měď, nikl, mangan, chrom, molybden, wolfram, vanad, niob, hořčík, cer, lanthanoidy, hliník, titan, zirkon, vizmut, bór a železo. Jeho podstata spočívá v tom, že obsah jednotlivých prvků v litině je dán koeficientem K_1 v rozmezí 3,5 až 4,0, koeficientem K_2 v rozmezí 0,10 až 0,17, koeficientem K_3 v rozmezí 1,0 až 1,6 a koeficientem K_4 v rozmezí 6,5 až 7,5. Koeficient K_1 je rovný vztahu

$$\% \text{ hmot. C} / \% \text{ hmot. Si} + 1,8 \cdot \% \text{ hmot. P} + 0,5 \cdot \% \text{ hmot. Cu} - 0,8 \cdot \% \text{ hmot. Cr} - 2,7 \cdot \% \text{ hmot. V} - 0,35 \cdot \% \text{ hmot. Mn} - 7 \cdot \% \text{ hmot. Bi} - 7 \cdot \% \text{ hmot. B} - 4 \cdot \% \text{ hmot. Te} / .$$

Koeficient K_2 je rovný vztahu

$$\% \text{ hmot. S} + \% \text{ hmot. Te} + 0,1 \cdot \% \text{ hmot. P} + \% \text{ hmot. Mg} + 0,2 / \% \text{ hmot. Ce} + \% \text{ hmot. lanthanoidů} + 0,5 \cdot \% \text{ hmot. Al} + 0,1 \cdot \% \text{ hmot. Ti} + 0,1 \cdot \% \text{ hmot. Zr} .$$

Koeficient K_3 je rovný vztahu

$$\% \text{ hmot. V} + \% \text{ hmot. Ni} + \% \text{ hmot. Cr} + 0,6 \cdot \% \text{ hmot. Mo} + 0,6 \cdot \% \text{ hmot. W} + 0,8 \cdot \% \text{ hmot. Mn} + 0,8 \cdot \% \text{ hmot. Ni} + 0,8 \cdot \% \text{ hmot. Co} .$$

Koeficient K_4 je rovný vztahu $100 - \% \text{ hmot. Fe}$.

Základní výhoda litiny podle vynálezu spočívá v tom, že umožňuje vyloučení nepříznivých interelementárních vlivů již při návrhu složení, čímž odpadá riziko vypuštění některých hodnot pro atestaci nebo kalibraci, což snižuje metrologickou úroveň. Není proto nutné vhodné referenční materiály vybírat z velkého počtu náhodně navržených typů, což je zdlouhavé a neekonomické. Další vyšší účinek je možno spatřovat v menší závislosti kvality odlitek na dodržení technologie lití. Současné dodržení udaného rozmezí všech čtyř koeficientů umožní vhodné odstupňování všech prvků v rozmezí potřebném pro analýzu nízkolegovaných slitin, zabrání však nežádoucím kombinacím s výraznými interelementárními vlivy při emisní optické atomové spektrometrické analýze.

Zároveň se zajistí vysoká chemická a strukturní homogenita, přičemž požadavky na určení a dodržení optimální technologie, jako je teplota a rychlost lití, intenzita chlazení, nejsou tak přísné jako u litin s náhodně navrženým složením. Prvý koeficient soustřeďuje grafitizační tendence, druhý tendence k tvorbě oxisulfidických vměstků, třetí reguluje poměr mezi železem a ostatními kovy 5a, 6a, 7a a 8 skupiny periodické soustavy prvků. Čtvrtý koeficient zabraňuje větším rozdílům v obsahu železa v referenčních materiálech a průměrném obsahu železa v nejběžnějších typech litin, který se pohybuje okolo 93 % hmot. železa.

Litina podle vynálezu je dále blíže popsána dle připojené tabulky jednotlivých koeficientů s příslušným složením jednotlivých prvků.

Složení

% hmot.	Ni	Co	Nb	Mo	W	K ₃
1	0,01	0,003	0,001	0,61	0,001	1,3
2	0,02	0,002	0,008	1,18	0,01	1,2
3	0,08	0,02	0,025	0,27	0,02	1,2
4	0,36	0,05	0,001	0,05	0,05	1,2
5	0,18	0,003	0,001	0,11	0,01	1,4
6	0,05	0,006	0,001	0,001	0,005	1,4
7	0,44	0,09	0,06	0,016	0,003	1,4
8	0,73	0,02	0,001	0,003	0,001	1,0
9	1,40	0,01	0,035	0,02	0,01	1,4

Složení

% hmot.	Sn	Sb	As	Pb	K ₄
1	0,006	0,11	0,004	0,002	6,9
2	0,01	0,003	0,011	0,015	7,3
3	0,11	0,08	0,075	0,03	7,0
4	0,19	0,002	0,04	0,002	7,0
5	0,07	0,04	0,004	0,009	7,0
6	0,005	0,001	0,003	0,002	7,1
7	0,04	0,01	0,006	0,002	7,1
8	0,02	0,015	0,025	0,005	7,1
9	0,002	0,002	0,02	0,01	7,1

U sady pracovního označení 1 až 9 ukázalo srovnání korelačního koeficientu s odpovídající hodnotou souběžně testovaných jiných sad, že u litiny podle vynálezu se podařilo snížit průměrné interelementární vlivy více než dvakrát. Detailní rozbor závislostí dále ukázal, že průměr převyšující interelementární efekty byly odstraněny vůbec.

Použití vynálezu přichází v úvahu i u referenčních materiálů litiny pro další techniky analýzy z pevného vzorku, tedy nejen emisní optickou atomovou spektrometrickou analýzou. Řešení lze rovněž využít k návrhu složení jednotlivých vzorků, tedy nejen sad. S výhodou je lze uplatnit u tak zvaných denních, seřizovacích, to je nastavovacích vzorků.

P ř í k l a d

Byla připravena desítičlenná sada referenčních materiálů litin, jejíž složení bylo navrženo podle vynálezu. Odlitky byly vyrobeny litím na masivní desku z elektrovedné mědi, rozvod a vzorky byly zaformovány do písku. Teplota lití činila 1 490 a 1 340 °C podle rostoucího obsahu uhlíku. Odlitky měly tvar komolého hranolu o rozměrech 40 x 40 x 25 mm s úkosem 5 %. Jejich spektrometricky použitelná vrstva činila 12 mm od podstavy, to je chlazené plochy.

Sada pracovního označení 1 až 9 byla testována tak, že byly zjištěny relativní výsledky technikou emisní optické atomové spektrometrické analýzy. Poté byla tato sada korelována s relativními výsledky, dosaženými fyzikálně zásadně odlišnou spektrometrickou technikou a to rentgen-fluorescenční spektrometrickou analýzou, která má interelementární efekty odlišné a podstatně nižší. Korelační koeficient je tedy objektivním měřítkem interelementárních efektů.

složení % hmotnosti

	C	Si	P	Cu	Cr	V	Mn	Bi	B	Te	K ₁
1	1,7	3,25	0,005	0,02	0,74	0,11	0,15	0,001	0,001	0,001	3,9
2	2,25	2,8	0,04	0,04	0,03	0,40	0,05	0,003	0,007	0,025	3,7
3	2,3	2,5	0,14	0,18	0,36	0,25	0,42	0,001	0,008	0,001	3,8

T a b u l k a pokračování

	C	Si	P	Cu	Cr	V	Mn	Bi	B	Te	K ₁
4	2,65	2,05	0,02	0,30	0,27	0,005	0,66	0,001	0,05	0,002	3,7
5	2,8	1,6	0,38	0,06	0,17	0,06	1,35	0,009	0,009	0,01	3,9
6	2,85	0,65	0,60	1,4	1,18	0,001	0,28	0,001	0,001	0,001	3,9
7	3,0	1,15	0,10	0,85	0,06	0,005	1,0	0,001	0,001	0,01	3,9
8	3,45	1,85	0,05	0,12	0,02	0,18	0,23	0,005	0,04	0,002	3,8
9	3,85	0,40	0,31	0,48	0,09	0,01	0,12	0,001	0,01	0,001	3,7

složení % hmotnosti

	S	Te	Mg	Ce + další lanthanoidy	Al	Ti	Zr	K ₂
1	0,15	0,002	0,001	0,001	0,005	0,001	0,001	0,13
2	0,04	0,001	0,001	0,001	0,08	0,32	0,001	0,12
3	0,09	0,02	0,001	0,001	0,015	0,01	0,001	0,12
4	0,024	0,002	0,04	0,02	0,06	0,03	0,04	0,12
5	0,055	0,01	0,005	0,001	0,02	0,07	0,01	0,14
6	0,028	0,001	0,015	0,001	0,01	0,001	0,1	0,14
7	0,008	0,002	0,04	0,10	0,02	0,06	0,005	0,14
8	0,009	0,001	0,07	0,06	0,04	0,17	0,01	0,14
9	0,012	0,003	0,045	0,13	0,05	0,08	0,03	0,14

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Litina pro odlitky referenčních materiálů pro emisní optickou atomovou spektrometrickou analýzu, obsahující uhlík, křemík, fosfor, síru, selen, telur, měď, nikl, mangan, chrom, molybden, wolfram, vanad, niob, hořčík, cer, lanthanoidy, hliník, titan, zirkon, vizmut, bór a železo, vyznačující se tím, že obsah jednotlivých prvků v litině je dán koeficientem K₁ v rozmezí 3,5 až 4,0, koeficientem K₂ v rozmezí 0,10 až 0,17, koeficientem K₃ v rozmezí 1,0 až 1,6 a koeficientem K₄ v rozmezí 6,5 až 7,5, přičemž koeficient K₁ je rovný vztahu % hmot. C/% hmot. Si + 1,8 . % hmot. P + 0,5 . % hmot. Cu - 0,8 . % hmot. Cr - 2,7 . % hmot. V - 0,35 . % hmot. Mn - 7 . % hmot. Bi - 7 . % hmot. B - 4 . % hmot. Te/, koeficient K₂ je rovný vztahu % hmot. S + % hmot. Te + 0,1 . % hmot. P + % hmot. Mg + 0,2 /% hmot. Ce + % hmot. lanthanoidů/ + + 0,5 . % hmot. Al + 0,1 . % hmot. Ti + 0,1 . % hmot. Zr, koeficient K₃ je rovný vztahu % hmot. V + % hmot. Ni + % hmot. Cr + 0,6 . % hmot. Mo + 0,6 . % hmot. W + 0,8 . % hmot. Mn + 0,8 . % hmot. Ni + 0,8 . % hmot. Co, koeficient K₄ je rovný vztahu 100 - % hmot. Fe.