

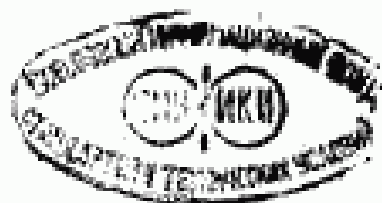


ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ  
СОЮЗА ССР

**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

**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%, тантала 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<sup>2</sup>.

**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 —  $L_{\alpha}$ ; вольфрам —  $L_{\alpha}$ ; 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

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

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

$$K_i = \frac{J_{i \text{ пр}}}{J_{i \text{ ст}}}, \quad (2)$$

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

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

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

$$\mu_{i\text{пр(ст)}} = \sum_k \mu_i^k \cdot C_{\text{г(ст)}}^k, \quad (3)$$

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

$k = 1, 2, 3, \dots, n$ .

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

$$C_{i\text{пр}} = K_i \cdot (C_{i\text{ст}} - C_{i\alpha}) \frac{\sum_k \mu_i^k \cdot (C_{i\text{пр}}^k - C_{i\alpha}^k)}{\sum_k \mu_i^k \cdot (C_{i\text{ст}}^k - C_{i\alpha}^k)}, \quad (4)$$

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.	0,06
	Св. 5,0 > 10,0 >	0,20
	> 10,0 > 40,0 >	0,30
Тантал	От 0,1 до 3,0 включ.	0,06
	Св. 3,0 > 10,0 >	0,10
	> 10,0 > 20,0 >	0,20
	> 20,0 > 35,0 >	0,30
Кобальт	От 1,0 до 5,0 включ.	0,09
	Св. 5,0 > 15,0 >	0,20
	> 15,0 > 45,0 >	0,30
	> 45,0 > 60,0 >	0,50

## С. 4 ГОСТ 28817—90

Определяемый элемент	Массовая доля, %
Железо	От 0,01 до 0,1 включ. Св. 0,1 » 1,0 » » 1,0 » 3,0 »
Никобий	От 0,05 до 0,1 включ. Св. 0,1 » 1,0 » » 1,0 » 5,0 » » 5,0 » 15,0 »
Вольфрам	От 45 до 60 включ. Св. 60 » 80 » » 80 » 95 »

*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 влияния размера частиц и влияния интерференции испытываемая 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°C.

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°C и для подготовки расплава бората, примерно, при 1100°C.

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°C, 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°C до тех пор, пока не прекратится образование SO<sub>2</sub>. Охладите.

Так как существует возможность перемещения молибдена из одного тигля 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°C 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  $(15 \pm 0,01)$  г тетрабората натрия и  $(4 \pm 0,01)$  г пероксида бария или  $(4,5 \pm 0,01)$  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°C 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°C. 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 вручную, 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	$K_{\alpha 1,2}$	$L_{\alpha 1}$

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



Таб

Массовая доля, %	Абсолютные до- пускаемые рас- хождения двух определений, %	Абсо- лутные до- пускае- мые рас- хожде- ния, %
От 0,05 до 0,4 включ.	0,04	0,04
Св. 0,4 » 2 »	0,20	0,20
» 2 » 10 »	0,30	0,30
» 10 » 30 »	0,4	0,4
» 30 » 95 »	1,0	1,0

### 11.2. Окончательный результат

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

Таб

Массовая доля, %	Округление до этого,
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:

- ссылка на данный Международный стандарт;
- подробная информация, касающаяся идентификации испытываемого образца;
- полученные результаты;
- процедуры, не указанные в данном Международном стандарте, но считающиеся приемлемыми как второстепенные;
- любые детали, не оговоренные в данном Международном стандарте, которые могут повлиять на результат.

## 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:  $\rho = 1,12$  г/мл.

5.2. Азотная кислота:  $\rho = 1,42$  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 эфира-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 ( $2 \pm 0,001$ ) 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	$K_{\alpha 1,2}$	$L_{\alpha 1}$

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 6, 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 трация из соответствующей градуировочной кривой,

## 11. Запись результатов

### 11.1. Допуски

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

Табл. 3

Массовая доля, %	Абсолютные до- пустимые рас- хождения двух определений, %	Абсолютные пустимые хождения 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 из округленных до ближайшего значения (табл. 4).

Табл. 4

Массовая доля, %	Округление до б- шего, %
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:

- ссылка на данный Международный стандарт;
- подробная информация, касающаяся идентификации образца;
- полученные результаты;
- процедуры, не указанные в данном Международном стандарте :  
считаемые как второстепенные;
- любые детали, способные повлиять на результат.

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

### 1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством металлургии 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  
для прямого применения международных стандартов ИСО  
4503—78 «Твердые сплавы. Определение содержания метал-  
лических элементов рентгеновской флуоресценцией. Метод  
стандартизации» и ИСО 4883—78 «Твердые сплавы. Определе-  
ние содержания металлических элементов рентгеновской флуоресценцией  
растворения» Стандарт полностью соответствует ИСО  
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 18300—87	2