Национальный стандарт РФ ГОСТ Р ИСО 20203-2017 "Материалы углеродные для производства алюминия. Прокаленный кокс. Определение размера кристаллитов прокаленного нефтяного кокса рентгенодифракционным методом" (утв. и введен в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 августа 2017 г. N 904-ст)

Carbonaceous materials for the production of aluminium. Calcined coke. Determination of crystallite size of calcined petroleum coke by X-ray diffraction

ОКС 71.100.10

Дата введения - 1 августа 2018 г.
Введен впервые

Предисловие

1 Подготовлен Открытым акционерным обществом "Уральский электродный институт" (ОАО "Уралэлектродин") на основе собственного перевода на русский язык указанного в пункте 4 стандарта

2 Внесен Техническим комитетом по стандартизации ТК 109 "Электродная продукция"

3 Утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 августа 2017 г. N 904-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 20203:2005 "Материалы углеродные для производства алюминия. Прокаленный кокс. Определение размера кристаллитов прокаленного нефтяного кокса рентгенодифракционным методом" (ISO 20203:2005 "Carbonaceous materials for the production of aluminium - Calcined coke - Determination of crystallite size of calcined petroleum coke by X-ray diffraction", IDT).

Международный стандарт ИСО 20203 был подготовлен Техническим комитетом ISO/TC 226 "Материалы для производства первичного алюминия".

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 Введен впервые

Введение

Степень совершенства кристаллической структуры нефтяного кокса, одним из показателей которой является размер кристаллитов по высоте L_c, относится к числу общих показателей качества при определении пригодности кокса для различных целей и является функцией его термообработки.

Высота кристаллитов L_c используется для определения степени термической обработки, например, при прокалке. При измерении L_c на его значение не влияет микропористость кокса или присутствие некристаллических материалов, таких как обеспыливающие масла.

Настоящий стандарт основан на методе АСТМ Д 5187-91 (2002), опубликованном в декабре 1991 г. под юрисдикцией Комитета АСТМ Д 2 "Нефтепродукты и смазочные материалы", подкомитета Д 02.05.01 "Отбор проб и методы испытания нефтяного кокса".

Предупреждение - В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех мер безопасности, связанных с его применением. Пользователи настоящего стандарта до начала его использования должны установить требования безопасности и охраны здоровья, предусмотренные соответствующими нормативными документами и утвержденные в установленном порядке.

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на углеродные материалы, используемые в производстве алюминия, и устанавливает метод определения средней высоты кристаллитов прокаленного нефтяного кокса. Измельченную пробу исследуют рентгенодифракционным методом. Диаметр кристаллитов в данном стандарте не определяют.

2 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

2.1 кристаллиты (crystallites): Фрагменты со слоистой структурой, подобной монокристаллу графита с той разницей, что размеры таких образований незначительны. При термообработке происходит рост размеров кристаллитов.

2.2 L_c, высота кристаллитов (height of crystallite): Размер по оси с.

Примечание - Этот линейный размер выражается в нанометрах.

2.3 d_{002} [hk/(002)]: Кристаллографические индексы Миллера, характеризующие расположение атомных плоскостей в кристалле графита. Соответствующее расстояние между слоями графита d_{002} составляет 0,335 нм.

2.4 θ : Угол падения и отражения рентгеновского пучка от кристаллических плоскостей исследуемого материала.

Примечание - Обычно применяют значение 2θ , выраженное в градусах.

3 Сущность метода

Подготовленный образец нефтяного кокса измельчают до размера частиц менее 75 мкм и подвергают воздействию монохроматического рентгеновского пучка при определенных условиях для получения дифракционной картины.

Пучок рентгеновских лучей, попадая на кристалл, отражается от системы плоскостей с кристаллографическими индексами (002), межслоевое расстояние между которыми d_{002} = 0,335 нм. Для расчета определяют угол отражения. Расчет проводят по диаграмме самописца или с использованием компьютерного программного обеспечения.

4 Аппаратура

4.1 Рентгеновский порошковый дифрактометр, оснащенный источником $Cu-K\alpha$ рентгеновского излучения, монохроматором или фильтром для ограничения интервала длин волн, держателем образца и детектором излучения с блоками электронной регистрации. Дифрактометр должен обеспечивать скорость сканирования в 1°/мин или дискретный шаг сканирования 0,2°.

4.2 Держатель образцов обеспечивает установку измельченной пробы так, чтобы гладкая поверхность находилась в определенном положении к рентгеновскому пучку.

4.3 Пресс для брикетирования, обеспечивающий давление до 70 МПа.

4.4 Алюминиевые колпачки, используемые в качестве формы для получения брикетированного образца.

4.5 Эталонный порошок кремния или кварца для калибровки дифрактометра.

Примечание - Обычно эти материалы доступны в соответствующих национальных организациях, например, в Национальном институте стандартов и технологии США.

5 Реактивы

В процессе анализа, если нет иных указаний, используют реактивы аналитической чистоты и дистиллированную воду, или воду аналогичной чистоты (см. [1], [2] и [3]).

5.1 Ацетон.

5.2 Полиэтиленгликоль, молекулярной массой 200.

5.3 Связующее, готовят раствор полиэтиленгликоля в ацетоне; готовят путем добавления 15 г полиэтиленгликоля (15 % массовой доли) к 85 г ацетона.

6 Подготовка пробы

6.1 Общие требования

Отбирают пробу в соответствии с ИСО 6375 [5]. Дробят и делят пробу, чтобы получить лабораторную пробу для анализа. Отделяют от лабораторной пробы 100 г кокса, измельчают до частиц, не менее 98 % которых проходят через сито с размером ячеек 75 мкм (N 200).

6.1.1 Для подготовки образцов может быть использован любой из методов, перечисленных в 6.2.

6.2 Методы упаковки пробы в держатель рентгеновского дифрактометра

6.2.1 Метод обратного заполнения

Подготовленную пробу насыпают на стеклянную пластину (пластина 1). Используя плоский шпатель и стеклянную пластину (пластина 2), разравнивают пробу к углам держателя, уплотняют и удаляют излишки материала. Помещают стеклянную пластину (пластина 2) на верхней части пробы и прикрепляют скотчем. Удаляют пластину 1. Выставляют ровную гладкую поверхность, прежде чем поместить в дифрактометр для анализа.

6.2.2 Метод переднего заполнения

Кольцеобразную форму устанавливают на держатель образца и заполняют пробой, уплотняют стеклянной пластиной и удаляют излишки материала путем поворота пластины по и против часовой стрелки, пока не сравняют с уровнем держателя дифрактометра.

6.2.3 Боковая загрузка

Устанавливают держатель в вертикальное положение. Используют стеклянную пластину над верхней гранью в виде временной стенки полости. Засыпают пробу. Если необходимо, используют толкатель из картона. Пробу уплотняют, возвращают держатель в горизонтальное положение, аккуратно вынимают стеклянную вставку. Помещают в дифрактометр для анализа.

6.2.4 Брикетирование

Взвешивают 4,0 г пробы на стеклянную пластину, пипеткой подают 3 мл связующего на пробу и тщательно перемешивают шпателем. Помещают пробу под инфракрасную лампу на одну или две минуты для испарения ацетона. Разминают спекшуюся пробу с помощью шпателя и помещают в алюминиевую форму, диаметр которой совместим с держателем образца дифрактометра. Помещают форму в пресс для брикетирования и проводят брикетирование под давлением 48 МПа. Полученный образец помещают в держатель дифрактометра.

7 Калибровка

7.1 Проверяют соответствие механического и оптического выравнивания и интенсивностей документации изготовителя прибора. Целесообразно привлечение для этих целей сервис-инженера или техника.

7.2 Выполняют с использованием эталонных образцов кремния или кварца контроль интенсивности и углов дифракции. В случае необходимости предпринимают корректирующие действия.

8 Проведение анализа

8.1 Следуют инструкциям изготовителя по эксплуатации дифрактометра. Следует проконтролировать все инструментальные параметры для обеспечения повторяемости анализа.

8.2 Устанавливают пробу в держатель гониометра. Подают напряжение на рентгеновскую трубку.

8.3 Получают дифракционную картину при скорости сканирования 1°/мин, или сканировании с шагом в 0,2°/шаг в диапазоне углов 2θ от 14° до 34°. Регистрация профиля дифракционного максимума 002 производится, в зависимости от модели рентгеновского дифрактометра, с помощью компьютерного программного обеспечения хранения и считывания интенсивности угловых измерений или на специальную диаграммную бумажную ленту. Время измерения может быть уменьшено при выборе соответствующих участков в диапазоне углов 2θ от 14° до 34° и необходимых точек по 9.1.

9 Расчет

9.1 Обработке данных

9.1.1 Типичная рентгенограмма нефтяного кокса приведена на рисунке 1, рекомендации по ее расшифровке приведены в 9.1.2-9.1.5.

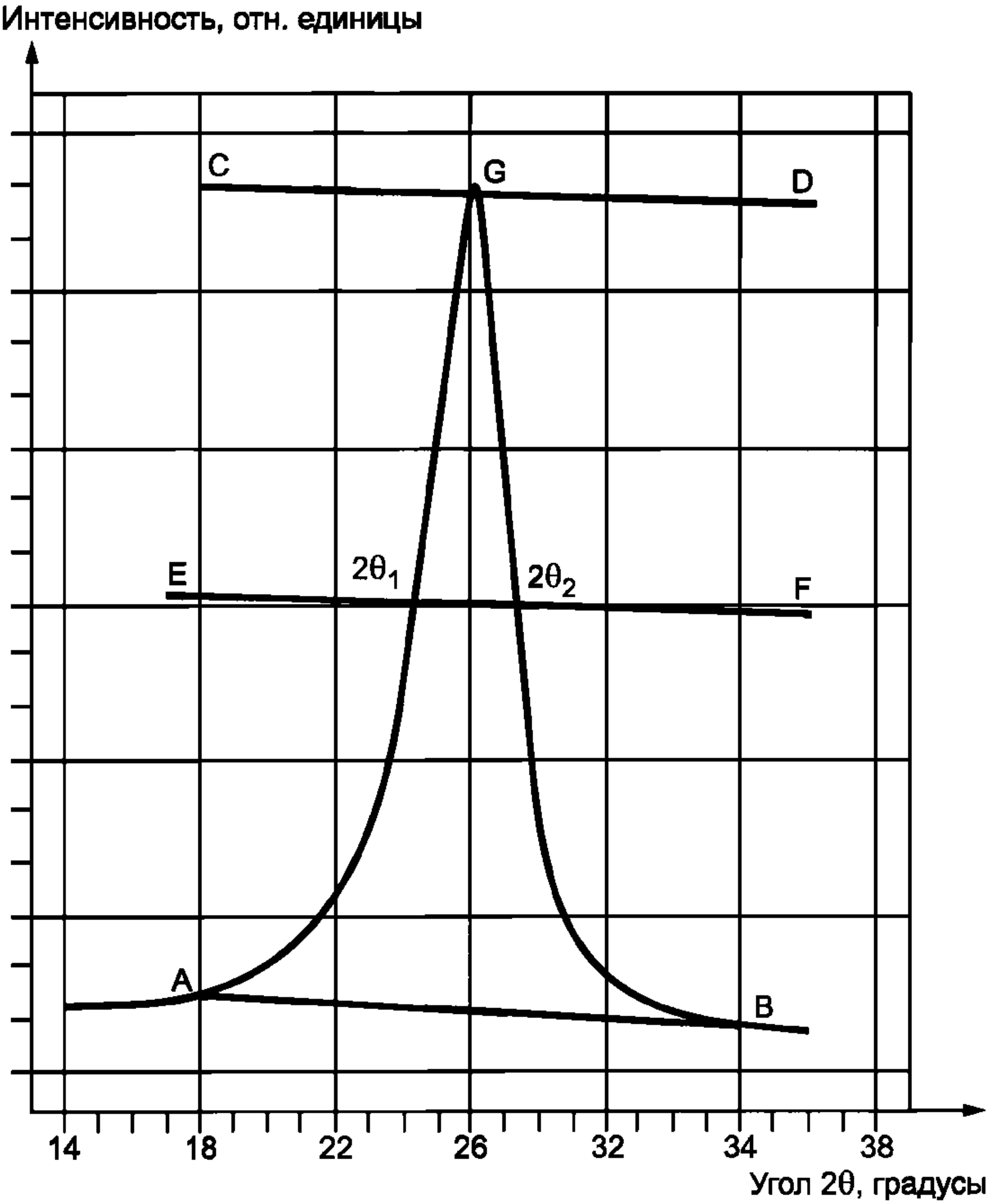

Рисунок 1 - Типичная рентгенограмма нефтяного кокса

9.1.2 Определяют на рентгенограмме две крайние точки по обе стороны от пика - низкий и высокий фон (точки A и B), соединяют их прямой линией.

9.1.3 Проводят параллельно прямой AB через вершину пика в точке G (d_{002} = 0,335 нм) прямую CD. Если пик несимметричный, линии проводить через усредненное значение.

9.1.4 Определяют по линии AB высоту пика. Проводят линию EF, проходящую через середину высоты пика. Точки, в которых EF пересекает линию пика, соответствуют положению углов $2\theta_1$ и $2\theta_2$.

9.1.5 При компьютерном моделировании на основе интенсивностей, записанных через интервалы 0,2°, проводится математическое представление дифракционной линии. Определяются базовые линии пика, высота пика, половина высоты пика и положения углов $2\theta_1$ и $2\theta_2$.

9.2 Среднюю высоту кристаллитов $\bar{L}_c$ вычисляют по формуле

$$\bar{L}_c = \frac{0{,}89\,\lambda}{2(\sin\theta_2 - \sin\theta_1)}$$

,

где λ - длина волны рентгеновского излучения, нм;

θ_1 - угол дифракции на середине высоты пика интенсивности (2θ_1 /2);

θ_2 - угол дифракции на середине высоты пика интенсивности (2θ_2 /2);

0,89 - постоянная для L_c [4].

Примечание - Формула (1) выведена из формулы Шеррера (2):

$$L_c = \frac{(0{,}89\,\lambda)}{(\beta\cos\theta)}$$

,

(2)

где β - ширина рефлекса на половине высоты пика, радианы;

θ - угол дифракции максимального пикового значения, градусы.

Вышеприведенные уравнения основаны на предположении, что истинная ширина линии равна измеренной ширине и вклад инструментального уширения линий ничтожно мал.

10 Протокол испытаний

В протокол испытаний включают величину средней высоты кристаллитов до первого десятичного знака, т.е. L_c = x,xx нм.

11 Прецизионность и погрешность

11.1 Прецизионность

Приведенные данные по повторяемости и воспроизводимости были определены в ходе межлабораторных сравнительных исследований, в которых один оператор в десяти лабораториях исследовал шесть материалов. На основании этих исследований критерии, приведенные в 11.2-11.4, используют для оценки достоверности результатов.

11.2 Повторяемость

Результаты, полученные одним и тем же оператором в одной лаборатории, с использованием одной и той же аппаратуры при постоянных условиях эксплуатации, на одинаковых тестовых материалах, считаются достоверными, если полученные результаты отличаются не более чем на значение r, которое определяют с использованием уравнения:

$$r = 0{,}021 \cdot x$$

,

где x - среднее из двух результатов, нанометры.

Допускается отклонение от этой величины в одном случае из двадцати.

11.3 Воспроизводимость

Результаты, полученные разными операторами в разных лабораториях, с использованием аналогичной аппаратуры на одинаковых тестовых материалах, считаются достоверными, если полученные значения отличаются не более чем на значение R, которое определяют с использованием уравнения:

$$R = 0{,}11 \cdot x$$

,

где x - среднее из двух результатов, нанометры.

Допускается отклонение от этой величины в одном случае из двадцати.

11.4 Погрешность

Погрешность измерения, являющаяся характеристикой точности измерения высоты кристаллитов, в рамках настоящего стандарта не оценена, так как не принят эталонный материал кристалличности нефтяного кокса.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ISO 6375	IDT	ГОСТ Р ИСО 6375-2015 "Материалы углеродные для производства алюминия. Кокс для электродов. Отбор проб"
ASTM Д 5187-91 (2002)	-	*
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта.Примечание - В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:- IDT - идентичные стандарты.		

Библиография

[1]	Reagent Chemicals, American Chemical Society Specification, American Chemical Society, Washington, D.C.	
[2]	Analar Standards for Laboratory U.K. Chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset	
[3]	United States Pharamacopeia	
[4]	Biscoe, J. and Warren, B.E., X-ray Study of Carbon Black, J.Appl.Phys, 13, 364 (1942)	
[5]	ИСО 6375:1980	Материалы углеродные для производства алюминия. Кокс для электродов. Отбор проб
	ISO 6375:1980	Carbonaceous materials for the production of aluminium - Coke for electrodes - Sampling
[6]	АСТМ Д 5187-91 (2002)	Стандартный метод испытаний для определения размера кристаллитов (L_c) прокаленного нефтяного кокса рентгенодифракционным методом
	ASTM D 5187-91 (2002)	Standard Test Method for Determination of Crystallite Size (L_c) of Calcined Petroleum Coke by X-Ray Diffraction