Silikáty 28 s. 57—66 (1984)

Laboratorní a výpočetní technika

KVANTITATIVNÍ FÁZOVÁ ANALÝZA KERAMICKÝCH POVLAKŮ SEPAROVANÝCH Z TRANSFORMÁTOROVÝCH PLECHŮ

JIŘÍ HAD, LIBUŠE VLASÁKOVÁ, PETR ADAMUS*)

Státní výzkumný ústav ochrany materiálu G. V. Akimova, 250 97 Praha 9—Běchovice
**n. p. Válcovny plechu, 738 05 Frýdek-Místek*

Došlo 20. 1. 1983

Byla vypracována metodika rentgenografického stanovení obsahu olivinické fáze, fáze $Mg(PO_3)_2$ *a amorfní fáze v keramických povlacích separovaných z transformátorových plechů metodou rozpouštění kovového materiálu v alkoholickém roztoku brómu. Metodika, založená na principu použití vnitřního standardu, byla ověřena na modelových směsích a použita při sledování fázového složení tuzemských keramických povlaků a jejich porovnání s etalonovými vzorky.*

ÚVOD

Užitné vlastnosti transformátorových plechů mohou být značně ovlivněny fázovým složením jejich keramických povlaků. Soudí se [1], že zvýšení podílu amorfní fáze může vést ke zmenšení koeficientu tepelné roztažnosti povlaku, a tím i k většímu tahovému působení povlaku na orientovaný trafopás. Takto vzniklé pnutí příznivě ovlivňuje magnetické vlastnosti pásu a vede ke snížení watových ztrát. Vznikl proto požadavek na vypracování metodiky stanovení fázového složení keramických povlaků, která by umožnila sledování standardnosti výroby a porovnání tuzemských a etalonových povlaků z hlediska jejich fázového složení. Metodika měla být použita též pro sledování fázového složení poloprovozně připravovaných keramických povlaků při použití přísad stabilizujících amorfní fázi. Protože hmotnosti separovaných povlaků byly malé, jevila se jako nejvhodnější metodika založená na použití LiF jako vnitřního standardu a zároveň majoritní složky proměřovaného vzorku.

Princip metody

Jelikož metoda vnitřního standardu není příliš rozšířena, pokládáme za vhodné ve stručnosti uvést její princip. Podrobný popis je uveden např. v pracích [2], [3].

Mějme směs N fází, $N > 2$. Určovanou fázi ve směsi označme J, její objemový zlomek ve směsi f_J. Předpokládejme, že pro lineární absorpční koeficienty platí $\mu_J \neq \mu_M$, přičemž absorpční koeficient matrice μ_M není znám. Přidáme-li ke směsi jako vnitřní standard ve známém množství fázi S, pak objemový zlomek vnitřního standardu ve směsi bude f_S a objemový zlomek určované fáze J se změní na f'_J. Pro intenzity I_{iJ} i-té difrakční linie určované fáze a I_{kS} k-té difrakční linie standardu pak platí

$$I_{iJ} = \frac{K_{iJ} f'_J}{\bar{\mu}}, \tag{1}$$

$$I_{kS} = \frac{K_{kS} f_S}{\bar{\mu}}, \tag{2}$$

kde K_{iJ}, K_{kS} jsou konstanty úměrnosti pro danou linii a fázi,
$\bar{\mu}$ je lineární absorpční koeficient směsi všech fází.

Vydělením rovnic (1) a (2) dostaneme

$$\frac{I_{iJ}}{I_{kS}} = \frac{K_{iJ} f'_J}{K_{kS} f_S}. \tag{3}$$

Protože pro libovolnou fázi I ve směsi platí

$$f_I = \frac{\dfrac{x_I}{\varrho_I}}{\sum\limits_{I=1}^{N} \dfrac{x_I}{\varrho_I}}, \tag{4}$$

po dosazení za f'_J, f_S do (3) dostáváme

$$\frac{I_{iJ}}{I_{kS}} = \frac{K_{iJ} x'_J \varrho_S}{K_{kS} x_S \varrho_J}, \tag{5}$$

kde se již nevyskytuje neznámý absorpční koeficient $\bar{\mu}$. V rovnicích (4), (5) jsou
x_J hmotnostní zlomek fáze J ve směsi,
x'_J hmotnostní zlomek fáze J ve směsi po přidání vnitřního standardu,
x_S hmotnostní zlomek vnitřního standardu,
ϱ_J měrná hmotnost fáze J,
ϱ_S měrná hmotnost vnitřního standardu.

Za předpokladu, že x_S je konstantní, platí

$$x'_J = \frac{K_{kS} \varrho_J \cdot x_S}{K_{iJ} \varrho_S} \cdot \frac{I_{iJ}}{I_{kS}} = k' \frac{I_{iJ}}{I_{kS}}. \tag{6}$$

Jelikož dále platí

$$x_J = \frac{x'_J}{1 - x_S}, \tag{7}$$

dostaneme dosazením za x'_J do (6)

$$x_J = \frac{k'}{1 - x_S} \cdot \frac{I_{iJ}}{I_{kS}} = k \cdot \frac{I_{iJ}}{I_{kS}}. \tag{8}$$

Tak pro koncentraci určované fáze ve směsi c_J dostáváme rovnici

$$c_J = k \cdot \frac{I_{iJ}}{I_{kS}} \cdot 100 \quad (\%), \tag{9}$$

která je základem pro metodu vnitřního standardu. Konstanta k se pak v praxi určuje z kalibračních přímek.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Proměřované vzorky: Keramické povlaky transformátorových plechů vznikají vzájemnou reakcí plechu (oduhličená ocel s vysokým obsahem Si — cca 3 %) a dvou nanášených vrstev. Postup přípravy povlaků není předmětem této práce,

a proto uvádíme pouze rámcově podmínky při výrobě tuzemských povlaků. Základová vrstva typu Termizol vzniká nanášením vodné suspenze MgO. Plechy jsou po nanesení této vrstvy vysušeny a pak ponechány v peci při teplotě 1100 °C po dobu 25—30 h. Vrchní vrstva typu Kerizol vzniká máčením základovaného plechu ve vodném roztoku $Mg(H_2PO_4)_2$ s určitým přebytkem H_3PO_4. Další přísady jsou uvedeny v tab. I. Po vysušení je pak pás transformátorového plechu žíhán v atmosféře 5 % H_2, 95 % N_2 po dobu tří minut při teplotě 820 °C.

Tabulka I

Charakteristika keramických povlaků

Vzorek	Charakteristika vzorku
VP III	provozní vzorek na bázi $Mg(H_2PO_4)_2$
ZV—ZP	poloprovozní vzorek s pouze základovou vrstvou
V 1 — ZP	poloprovozní vzorek na bázi $Mg(H_2PO_4)_2$
V 2 — ZP	vzorek obdobný V 1 s přídavkem CrO_3 a koloidního SiO_2
V 3 — ZP	vzorek na bázi $Al(H_2PO_4)_3$
V 1 — VÚHŽ	obdobný V 1
V 2 — VÚHŽ	obdobný V 2
V 3 — VÚHŽ	obdobný V 3
V 4 — VÚHŽ	V 1 + V 2 v poměru 1 : 1
V 5 — VÚHŽ	obdobný V 3 s přídavkem CrO_3 a koloidního SiO_2
V 6 — VÚHŽ	obdobný V 4 s přídavkem koloidního SiO_2 a CrO_3
etalon. vz. 1	původ a charakterizace vzorku blíže neurčeny
etalon. vz. 2	původ a charakterizace vzorku blíže neurčeny

U vzorků z modelové linky ZP označuje použití standardního plechu z Válcovny plechů Frýdek-Místek, VÚHŽ označuje použití vývojového plechu z výzkumného ústavu hutnictví železa — Karlštejn. Základová vrstva všech tuzemských vzorků na bázi MgO — tzv. Termizol.

Separace keramických povlaků: Z daného trafoplechu byly vystřiženy vždy 4 vzorky, které byly odmaštěny benzínem, mírně prohnuty a umístěny v sáčku ze síťoviny tak, aby se dotýkaly jen v malé ploše. Sáček byl vložen do kádinky s 500 cm^3 3% roztoku brómu v metanolu. Odleptávání povlaku probíhalo při intenzívním míchání magnetickou míchačkou — 200 až 300 ot/min. Roztok se zpočátku zahřívá na teplotu max. 50 °C. Po 90 až 120 min. se rozpouštění kovu zpomaluje a roztok je třeba nahradit čerstvým. Na síťce se zachytí separovaná vrstva, která se po úplném rozpuštění kovu spláchne na filtrační kelímek s fritou S 3 nebo S 4, promyje se metanolem a spolu s kelímkem se vysuší při 110 °C.

A. Příprava a proměření kalibračních směsí: V předchozích pracích [4], [5] bylo zjištěno, že vzorky separovaných keramických povlaků obsahují jednu krystalickou fázi (etanolové povlaky) nebo fáze dvě (tuzemské vzorky). Ve všech vzorcích byla nalezena olivinická fáze, v tuzemských vzorcích byla navíc identifikována fáze $Mg(PO_3)_2$. Pro zhotovení kalibračních grafů byly proto použity fáze:

— Jako olivinická fáze byl použit olivín z naleziště Smrčí u Kozákova. Vytříděné čiré krystalky byly rozdrceny, rozetřeny v achátové misce a 60 s mlety ve frikčním kulovém mlýnku. Fázová čistota byla kontrolována podle difraktometrického záznamu. Zjištěné hodnoty dobře odpovídaly hodnotám olivinické fáze identifikované v povlacích i hodnotám této fáze uváděným pod č. 7-156 ve sbírce referenčních difrakčních údajů ICDD [6].

— Fáze $Mg(PO_3)_2$ byla připravena podle postupu uvedeného u položky č. 11—41 ve sbírce ICDD [6]. $MgCO_3$ a $(NH_4)_2HPO_4$ čistoty p.a. byly naváženy ve stechiometrickém poměru, zhomogenizovány a pomalu zahřívány v porcelánovém kelímku na 400 °C. Pak byl obsah kelímku rozetřen v achátové misce a žíhán 24 hodin při 900 °C. Difrakční linie takto vzniklého produktu odpovídaly referenčním údajům č. 11—41 sbírky ICDD.

Jako druhá látka v binárních kalibračních směsích byl použit NaCl p.a., jehož fázová čistota byla ověřena difrakčním záznamem. Jako vnitřní standard byl použit LiF p.a. Na difrakčních záznamech žádné z uvedených látek nebyla patrna textura.

Bylo připraveno 6 binárních směsí, jejichž složení je uvedeno v tab. II. K těmto směsím bylo dováženo vždy 220 mg LiF, směs byla zhomogenizována v achátové misce a pak 600 s mleta ve frikčním kulovém mlýnku. Kalibrační směsi byly napěchovány do polymetylmetakrylátového držáku a proměřeny integrální intenzity linií (131) olivinické fáze, (111) LiF a linie odpovídající mezirovinné vzdálenosti 4,55 . 10^{-10} m podle referenčního difraktogramu č. 11—41 sbírky ICDD pro fázi $Mg(PO_3)_2$, u které indexace není uváděna.

Tabulka II

Složení kalibračních směsí (bez vnitřního standardu) a hodnoty poměrů I_{tJ}/I_{kS} . 100

Směs č.	Navážka (mg)			c_J (%)	$100 \cdot \frac{I_{tJ}}{I_{kS}}$
	$Mg(PO_3)_2$	olivín	NaCl		
1	80	—	—	100	25,90
2	50	—	30	62,5	17,61
3	20	—	60	25	5,76
4	—	80	—	100	21,30
5	—	50	30	62,5	11,84
6	—	20	60	25	4,10

Podmínky měření: Byl použit goniometr typu F rtg. přístroje Kristaloflex fy. Siemens, NSR, Bragg-Brentanovo uspořádání, záření Co K_α s použitím Fe filtru, indikace scintilačním čitačem, rychlost otáčení goniometru 0,1 ° (2 theta) za minutu, aperturní štěrbina 1°, čítačová štěrbina 0,2 mm. Hodnoty integrálních intenzit byly stanovovány hmotnostní integrací z difraktometrického záznamu. Každý vzorek byl proměřen třikrát, vždy po novém stlačení preparátu.

B. Příprava a proměření modelových směsí: Metodika byla ověřena na dvou modelových směsích, připravených z olivinické fáze a $Mg(PO_3)_2$, jejichž specifikace byla uvedena v odstavci A, a z amorfní fáze, kterou bylo drcené a v achátové misce rozetřené sklo SIAL. K 80 mg modelové směsi bylo přidáno 220 mg LiF a směs byla mleta ve frikčním kulovém mlýnku po dobu 600 s. Složení modelových směsí je uvedeno v tab. III. Proměření směsí a stanovení integrálních intenzit bylo provedeno stejným způsobem jako u kalibračních směsí.

C. Příprava a proměření vzorků u separovaných keramických povlaků: K 80 mg keramického povlaku bylo přidáno 220 mg LiF a směs byla mleta ve frikčním kulovém mlýnku po dobu 600 s. Proměření vzorků a stanovení integrálních

intenzit bylo stejné jako u kalibračních směsí. Na filmovém difrakčním snímku byla vždy zároveň prováděna kontrola, zda se ve vzorku nevyskytuje některá další krystalická fáze.

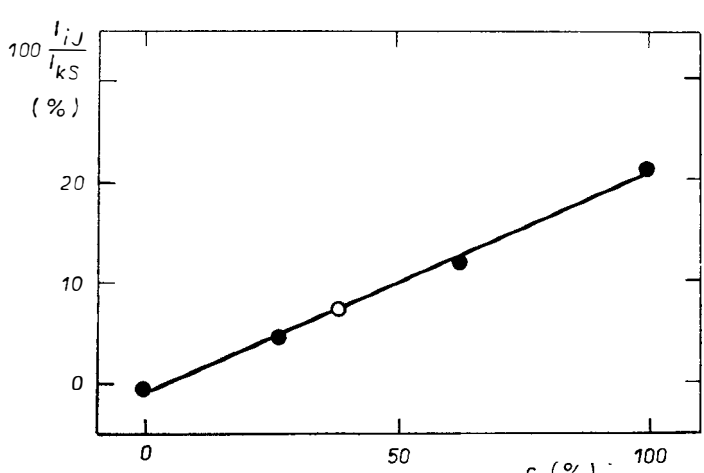
Tabulka III

Složení modelových směsí (bez vnitřního standardu) a hodnoty poměrů $I_{iJ}/I_{kS} \cdot 100$

Směs č.	Navážka (mg)		$\frac{I_{iJ}}{I_{kS}} \cdot 100$
7	olivín	30	7,34
	$Mg(PO_3)_2$	30	9,52
	sklo SIAL	20	—
8	olivín	—	—
	$Mg(PO_3)_2$	50	15,68
	sklo SIAL	30	—

ZPRACOVÁNÍ DAT A DISKUSE VÝSLEDKŮ

Sestrojení kalibračních grafů: Z průměrných hodnot integrálních intenzit I_{iJ} sledované fáze a I_{kS} vnitřního standardu v kalibračních směsích byly vypočteny poměry I_{iJ}/I_{kS}, které jsou spolu se složením kalibračních směsí udány v tab. II. Tyto hodnoty sloužily k sestrojení kalibračních grafů podle rov. (9) tak, že vždy třemi experimentálními body a počátkem byla proložena regresní přímka metodou nejmenších čtverců. Kalibrační přímka pro olivinickou fázi je uvedena na obr. 1,

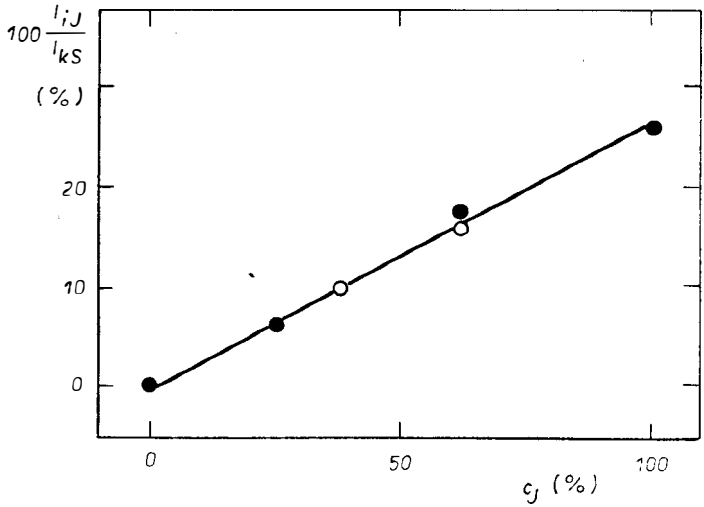


Obr. 1. Kalibrační závislost poměru intenzit příslušných difrakčních linií olivinické fáze a vnitřního standardu na koncentraci c_J olivinické fáze

● *kalibrační směsi a počátek,*
○ *modelová směs.*

pro fázi $Mg(PO_3)_2$ na obr. 2. Koeficienty a, b přímek v rovnici $y = ax + b$ a korelační koeficienty r pro sledované fáze byly:

$Mg(PO_3)_2$: $a = 0{,}266$, $b = -0{,}13$, $r = 0{,}997$
olivinická fáze: $a = 0{,}214$, $b = -0{,}71$, $r = 0{,}996$



Obr. 2. Kalibrační závislost poměru intenzit příslušných difrakčních linií fáze $Mg(PO_3)_2$ *a vnitřního standardu na koncentraci* c_J *fáze* $Mg(PO_3)_2$;
• *kalibrační směsi a počátek,*
o *modelové směsi.*

Fázová analýza modelových směsí: Z průměrných hodnot integrálních intenzit I_{iJ} sledované fáze a I_{kS} standardu v modelových směsích byly vypočteny poměry I_{iJ}/I_{kS}, které jsou spolu se skutečným složením modelových směsí, vypočítaným z navážek, udány v tab. III. Z rovnic kalibračních přímek pak byly pro jednotlivé poměry I_{iJ}/I_{kS} vypočteny koncentrace krystalických fází v modelových směsích, které jsou porovnány s koncentracemi skutečnými v tab. IV. Koncentrace amorfní fáze c_A byla dopočítávána na základě stanovených koncentrací krystalických fází c_J podle vzorce

$$c_A = 100 - c_J. \tag{10}$$

Jak je vidět z tab. IV, přesnost stanovení jednotlivých fází v modelových směsích je možno pokládat za uspokojivou. Relativní chyby stanovení byly menší než 5 % kromě dopočítávané koncentrace amorfní fáze u modelové směsi č. 8. Chyby jsou způsobeny především špatnou rozlišitelností okrajů difrakčních linií od pozadí a statistickým kolísáním intenzity při proměřování slabých difrakčních linií. Zlepšené přesnosti by bylo možno dosáhnout buď pomalejším proměřováním difrakčních linií (krokový posuv), nebo tím, že by každá linie byla proměřena více než třikrát. Obě cesty jsou však pro sériové analýzy časově neúnosné. Také zvětšení počtu kalibračních směsí pro každou fázi nepřináší odpovídající efekt. To je vidět z tab. V., kde jsou srovnány koeficienty kalibračních přímek s nově spočítanými koeficienty v případě, kdy kalibrační přímka byla proložena počát-

Tabulka IV

Porovnání skutečného složení modelových směsí se složením stanoveným metodou vnitřního standardu

Směs č.	Olivín			$Mg(PO_3)_2$			Amorfní fáze		
	c_j (%)		rel. chyba (%)	c_j (%)		rel. chyba (%)	c_j (%)		rel. chyba (%)
	naměř.	skuteč.		naměř.	skuteč.		naměř.	skuteč.	
7	37,65	37,50	0,4	36,34	37,50	3,1	26,01	25,00	4,0
8	—	—	—	56,53	62,50	4,8	40,47	37,50	7,9

kem a experimentálními body, zahrnujícími navíc body získané proměřením modelových směsí. Tím byl počet kalibračních bodů kromě počátku zvýšen pro metafosfát ze 3 na 5 a pro olivinickou fázi ze 3 na 4. Při fázové analýze separovaných povlaků navíc mohou vzniknout chyby případnými rozdíly v chemickém složení fází použitých v kalibračních směsích a fází v reálných povlacích, především v rozdílném poměru Mg—Fe v olivinické fázi.

Tabulka V

Srovnání koeficientů přímkové kalibrační závislosti $I_{tJ}/I_{kS} \cdot 100 = a \cdot c_j + b$ bez zahrnutí modelových směsí (původní závislost) a se zahrnutím modelových směsí (nová závislost)

Fáze	*a*		*b*		Korelační koef.	
	původ.	nová	původ.	nová	původ.	nová
$Mg(PO_3)_2$	0,266	0,264	—0,13	—0,25	0,997	0,997
olivín	0,214	0,214	—0,71	—0,70	0,996	0,997

Fázová analýza separovaných keramických povlaků:
Z průměrných hodnot integrálních intenzit I_{tJ} sledované fáze a I_{kS} vnitřního standardu v separovaných povlacích byly vypočteny poměry I_{tJ}/I_{kS} (tab. VI). Z rovnic kalibračních přímek pak byly pro tyto poměry vypočteny koncentrace $Mg(PO_3)_2$ i olivinické fáze. Koncentrace amorfní fáze byla dopočítávána obdobně jako u modelových směsí s výjimkou těch případů, kdy se v povlacích vyskytla neidentifikovaná krystalická fáze, jejíž přítomnost dopočet amorfní fáze znemožnila. Kvalitativní identifikace těchto neznámých fází, které u jednotlivých vzorků nejsou vždy identické, byla znemožněna jednak tím, že nalezené difrakční linie byly špatně zřetelné a k identifikaci jich nebyl dostatečný počet, jednak interferencí těchto linií s liniemi obou sledovaných fází a s liniemi LiF. Difrakční linie neidentifikovaných fází se objevují vesměs pouze u povlaků z modelové linky, jejichž chemické složení se liší od složení původních povlaků typu VP (tab. I). Výsledky v tab. VII jsou udány na jedno desetinné místo, i když přesnost metody je podstatně horší, jak je ukázáno na příkladu modelových směsí. Přesnost se dále snižuje s poklesem koncentrace dané fáze pod 20 %, koncentrace pod 5 % již nemůže být jednoznačně prokázána. U etalonových vzorků, které mají údajně

Tabulka VI

Hodnoty poměrů 100 . I_{tJ}/I_{kS} pro olivinickou fázi a fázi $Mg(PO_3)_2$ v separovaných keramických povlacích

Vzorek	$100 . \frac{I_{tJ}}{I_{kS}}$ (%)	
	Olivinická fáze	$Mg(PO_3)_2$
VP III	8,48	15,42
etalon. vz. 1	13,03	nezjištěna
etalon. vz. 2	5,63	nezjistěna
VZ — ZP	16,76	nezjištěna
V 1 — ZP	4,89	17,10
V 2 — ZP	6,09	nezjištěna
V 3 — ZP	3,01	+
V 1 — VÚHŽ	2,89	15,95
V 2 — VÚHŽ	2,60	nezjištěna
V 3 — VÚHŽ	3,60	nezjištěna
V 4 — VÚHŽ	nelze stanovit	4,05
V 5 — VÚHŽ	2,07	+
V 6 — VÚHŽ	1,97	nezjištěna

+ Přítomnost fáze je diskutabilní, obsah fáze pod 5 %. Vypracovaná metodika není dostatečně citlivá pro tak nízké koncentrace.

oba výborné funkční vlastnosti, je nápadný velký rozdíl v koncentracích olivinické fáze a protože v těchto povlacích je to jediná krystalická fáze, tedy i velký rozdíl v koncentracích fáze amorfní. Zdá se proto, že kvalitu povlaku zhoršuje přítomnost krystalického $Mg(PO_3)_2$, nikoliv však přítomnost ani poměrně vysokého obsahu krystalické olivinické fáze.

Tabulka VII

Fázové složení keramických povrchů

Vzorek	Olivinická fáze (%)	$Mg(PO_3)_2$ (%)	Amorfní fáze (%)	Neidentifikovaná fáze
VP III	42,9	55,1	2,0	nezjištěna
etalon. vz. 1	64,2	nezjištěna	35,8	nezjištěna
etalon. vz. 2	29,6	nezjištěna	70,4	nezjištěna
ZV — ZP	81,7	nezjištěna	18,3	nezjištěna
V 1 — ZP	26,2	64,9	8,9	nezjištěna
V 2 — ZP	31,8	nezjištěna	nepočítána	přítomna
V 3 — ZP	17,4	< 5	nepočítána	slabé linie
V 1 — VÚHŽ	16,8	60,5	22,7	nezjištěna
V 2 — VÚHŽ	15,5	nezjištěna	< 85	slabé linie
V 4 — VÚHŽ	přítomna, nelze stanovit	15,8	nepočítána	výrazné linie
V 3 — VÚHŽ	20,2	nezjištěna	nepočítána	výrazné linie
V 5 — VÚHŽ	13,0	< 5	80 <	nezjištěna
V 6 — VÚHŽ	12,5	nezjištěna	70 <	stopy

Většina vzorků na bázi povlaku Kerizol z poloprovozní i modelové linky, tj. VP III, V 1-ZP, V 1-VÚHŽ a V 4-VÚHŽ, má velký obsah fáze $Mg(PO_3)_2$. U vzorku V 4-VÚHŽ nemohla být koncentrace olivinické fáze stanovena, protože její linie (131) se překrývala s difrakční linií neznámé fáze.

Výsledky ukázaly příznivý vliv koloidního SiO_2 a CrO_3 na fázové složení povlaků. U všech vzorků, k nimž byly tyto přísady přidány, byla zcela potlačena nebo alespoň značně snížena přítomnost $Mg(PO_3)_2$ a také koncentrace neidentifikovaných krystalických fází byly vesměs nízké, což je patrno jen z malého počtu velice slabých difrakčních linií těchto fází.

ZÁVĚR

Lze konstatovat, že vypracovaná metodika se ukázala jako vhodná pro stanovení obsahu olivinické fáze a fáze $Mg(PO_3)_2$ v keramických povlacích separovaných z transformátorových plechů. U těch vzorků, kde nebyla zjištěna žádná další krystalická fáze, lze dopočtem stanovovat i obsah fáze amorfnii. Díky použití nízkoabsorbujícího LiF jako vnitřního standardu je spotřeba keramického povlaku pouze 80 mg, což je vzhledem k pracné separaci povlaku významné.

Závěrem bychom chtěli poděkovat pracovníkům n. p. Válcovny plechů, Frýdek-Místek, K. Mecovi a P. Bendovi, za ochotné poskytnutí vzorků a pracovníku Státního výzkumného ústavu ochrany materiálu G. V. Akimova, Praha, K. Voleníkovi, za cenné rady a připomínky.

Literatura

[1] Shimanaka H., Matoba I., Ichida Z., Kobayashi S., Funahashi T.: Development of Grain-Oriented Silicon Steel with Low Magnetostriction. *Congress Soft Magnetic Materials 2*, Cardiff 1975.
[2] Klug H. P.: Alexander E.: *X-Ray Diffraction Procedures for Polycristalline and Amorphous Materials*. John Wiley, New York 1974.
[3] Kaelble E. F.: *Handbook of X-Rays*. McGraw-Hill Inc., New York 1967.
[4] Voleník K. a kol.: Vlastnosti modifikovaných keramických povlaků na transformátorových ocelích. Výzkumná zpráva SVÚOM 16/82, Praha 1982.
[5] Voleník K. a kol.: Složení a struktura elektroizolačních keramických povlaků na transformátorové oceli. Výzkumná zpráva SVÚOM 6/81, Praha 1981.
[6] *Powder Diffraction File of the JCPDS — International Center for Diffraction Date.* Swathmore, Pennsylvania.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, СЕПАРИРОВАННЫХ ИЗ ТРАНСФОРМАТОРНОЙ СТАЛИ

Иржи Гад, Либуше Власакова, Петр Адамус*

Государственный научно-исследовательский институт защиты материала им. Г. В. Акимова
250 97 Прага 9-Беховице
**Прокатный завод, нац. предпр. 138 05 Фридек-Мистек*

Была разработана методика рентгеновского определения содержания оливинической фазы, фазы $Mg(PO_3)_2$ и аморфной фазы в керамических покрытиях, сепарированных из трансформаторных сталей с помощью метода растворения металлического материала в алкогольном растворе брома. Так как массы сепарированных покрытий невелики, оказывается наиболее пригодной методика, основывающаяся на применении LiF в качестве внутреннего стандарта и одновременно майоритного компонента измеряемой пробы. Методику проверяли на модельных смесях и применялась при исследовании

фазового состава отечественных керамических покрытий и их сопоставлении с эталонами. Разработанная методика оказывается пригодной там, где содержание оливинической фазы $Mg(PO_3)_2$ выше 5 %. Относительная погрешность определения кристаллических фаз при содержании выше 35 % меньше, чем 5 относительных процентов, с более низким содержанием точность метода понижается. У тех проб, где не была установлена никакая дальнейшая кристаллическая фаза, можно при помощи добавительного расчета установить даже содержание аморфной фазы. Результаты показывают благоприятное влияние колоидного SiO_3 и CrO_3 на фазовый состав керамических покрытий.

Рис. 1. Калибрационная зависимость отношения интенсивностей соответствующих дифракционных линий оливинической фазы и внутреннего стандарта от концентрации c_j оливинической фазы; • — калибрационные смеси и начало, ○ — модельная смесь.

Рис. 2. Калибрационная зависимость отношения интенсивностей дифракционных линий фазы $Mg(PO_3)_2$ от концентрации c_j фазы $Mg(PO_3)_2$; • — калибрационные смеси и начало, ○ — модельные смеси.

QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS OF CERAMIC COATINGS SEPARATED FROM TRANSFORMER SHEETS

Jiří Had, Libuše Vlasáková, Petr Adamus*

G. V. Akimov's State Research Institute of Materials Protection
250 97 Prague 9-Běchovice
**Sheet Rolling Mills, National Corporation, 738 05 Frýdek-Místek*

An X-ray method has been worked out for determining the content of olivinic phase, of the $Mg(PO_3)_2$ phase and of the amorphous phase in ceramic coatings separated from transformer sheets by dissolving the metal in an alcoholic bromine solution. Owing to the small amounts of the coatings separated, the most suitable method appeared to be based on the use of LiF as internal standard and at the same time as a majority component of the sample being measured. The method was verified on model mixtures and employed in the determination of the phase composition of ceramic coatings and in their comparison with standard samples. The method was found suitable wherever the content of the olivinic phase and of the $Mg(PO_3)_2$ phase exceeded 5 %. The relative error involved in the determination of crystalline phases at contents higher than 35 % was lower than 5 relative percent, the accuracy of the method decreasing with decreasing content. Determination of the amorphous phase is recommended with those samples where no additional crystalline phase has been found. The results have demonstrated the favourable effect of colloidal SiO_2 and CrO_3 on the phase composition of the ceramic coatings.

Fig. 1. Calibration dependence of the intensity ratio of the respective diffraction lines for the olivinic phase and for the internal standard on concentration c_J of the olivinic phase;
• calibration mixtures and origin,
○ model mixture.

Fig. 2. Calibration dependence of the intensity ratio of the respective diffraction lines for the phase $Mg(PO_3)_2$ and for the internal standard on concentration c_J of the $Mg(PO_3)_2$ phase;
• calibration mixtures and origin,
○ model mixtures.