Material. Es war also zu erwarten, daß sich die Ergebnisse bessern würden, wenn es gelänge, trotz der unterschiedlichen Teilchengröße eine ausreichende Homogenität zu erhalten. Durch nochmaliges intensives Mischen in der Turbula unter Anwesenheit von Widiakugeln wurde das erreicht. Mit Preßlingen, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden, wurden Ergebnisse erzielt, die für die Elemente Aluminium, Eisen, Magnesium und Schwefel im Fehlerbereich der Glasanalyse bzw. der Schmelzmethode liegen.

Für die Elemente mit höheren Konzentrationen ist der Fehlerbereich jedoch wesentlich größer. So traten folgende Abweichungen (absolut) in % auf: CaO $\pm$ 0,12, SiO_2 $\pm$ 0,51 und Na_2O $\pm$ 0,40.

Es handelt sich bei diesen Fehlerbereichen um die tatsächlichen Schwankungen, gemessen an 30 Preßlingen aus zehn verschiedenen Proben eines Gemengeansatzes. Das heißt, neben der eventuellen Inhomogenität des Gemenges sind in der Fehlerrechnung enthalten der Probenahmefehler, der präparative Fehler und die apparativen Schwankungen.

Die Autoren danken Herrn Dr.-Ing. F. Brückner für die wohlwollende Unterstützung ihrer Arbeit.

71-1487

DK 543.422.8:666.76:666.324:543.05

Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse für feuerfeste Rohstoffe und Erzeugnisse

Von Kamillo Konopicky, Bonn

(Vortrag auf dem Symposium „Silicatanalyse in der Glasindustrie" am 13. und 14. Mai 1971 in Bremen)

(Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Bonn)

(Eingegangen am 25. Mai 1971)

In dem vorliegenden Bericht sind die Ergebnisse eines Erfahrungsaustauschs und von Versuchen zusammengestellt, an denen die Laboratorien und leitenden Mitarbeiter von acht deutschen und zwei österreichischen einschlägigen Firmen sowie eines Forschungsinstituts beteiligt waren. Nach einer Betrachtung über die Aufgabenstellung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) für feuerfeste Rohstoffe und Erzeugnisse wird besonders auf die Probenvorbereitung eingegangen, wobei dem Aufschlußverfahren eindeutig der Vorzug gegeben wird.

Use of X-ray fluorescence analysis for refractory raw materials and products

This report presents results and exchange of data obtained by eight German and two Austrian collaborating firms and research institutes. After considering the problems involved in using X-ray fluorescence analysis for raw materials and refractory products, sample preparation is discussed in detail and the advantages of the decomposition methods are clearly shown.

Application de l'analyse par fluorescence des rayons X aux matières premières et aux produits réfractaires

Le présent article réunit les résultats d'un échange d'expériences et d'essais auxquels ont participé les laboratoires et les cadres dirigeants de huit firmes allemandes et de deux firmes autrichiennes, ainsi qu'un institut de recherches. Après quelques considérations sur le rôle que peut jouer l'analyse par fluorescence des rayons X dans le cas des produits et des matières premières réfractaires, l'on examine en détail la préparation des échantillons, en donnant la préférence au procédé par fusion.

Die Aufgaben der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) im Bereich der Herstellung und Verwendung feuerfester Erzeugnisse sind vielfältig; sie reichen von der notwendigerweise raschen Kontrolle bei der Gewinnung von Rohstoffen (oft im Schichtbetrieb) über die laufende Überwachung der Chargen bei der Herstellung bis zur analytischen Kontrolle der feuerfesten Fertigerzeugnisse beim Hersteller und Verbraucher, wobei die Forderung an Genauigkeit und Zeitbedarf sehr unterschiedlich ist.

Der Austausch von Erfahrungen und Versuchsergebnissen sowie gezielte Studien über mehrere Jahre innerhalb zahlreicher Laboratorien gestatten nun, die Einsatzmöglichkeit der RFA und die zu erwartende Genauigkeit laufender Untersuchungen im Bereich der feuerfesten Erzeugnisse abzugrenzen. Die Versuche wurden mit verschiedenen Geräten durchgeführt, und zwar mit einem von Hand einzustellenden Gerät, Sequenzgeräten, Simultan-Röntgengeräten und einem Gerät mit Elektronenanregung, wobei die Messungen im Vergleich zu einem äußeren Standard erfolgten.

1. Grundlagen der Untersuchungsmethodik

Bei einem homogenen Glas mit idealer Oberfläche ist die RFA nur vom Interelementeffekt abhängig, der grundsätzlich berechenbar ist; steht genügend Zeit zur Verfügung, so kann eine hohe Genauigkeit erreicht werden. Einzelne Kratzer beeinflussen die Meßwerte — da die Probe gedreht wird — kaum, wohl aber setzt eine Rauhigkeit der Oberfläche die Impulsrate herab. Wird das Glas zerkleinert und das so erhaltene Pulver gepreßt, so entsteht keine ideale Oberfläche, und die Impulsraten sind fast immer geringer als bei höherer Porosität des Preßlings oder bei einer aus dem Stein herausgeschnittenen Scheibe. Es ist dies auf eine Art Schattenwirkung durch die höhere Rauhigkeit der Oberfläche zurückzuführen und erklärt, daß ein höherer Preßdruck bei der Herstellung der Probe die Ergebnisse nur wenig verschiebt.

Überraschenderweise zeigte sich aber, daß bei sehr feinen Poren, deren Größe überwiegend im Bereich einiger μm liegt, wie z. B. bei manchen wärme-

dämmenden Steinen, die gemessenen Werte jenen der dichten Probe entsprechen. Die Intensitätsverminderung der leichten Elemente wird nicht nur von der Porenmenge, sondern auch von der durchschnittlichen Porengröße beeinflußt.

Besondere Probleme wirft die Untersuchung von Pulvern feuerfester Rohstoffe und Erzeugnisse auf. Da die Eindringtiefe (= Durchstrahlungsweglänge) der Strahlung der leichten Elemente nur wenige μm beträgt, sind analysenfeine Proben als inhomogen anzusehen. Man hat in diesem Zusammenhang häufig übersehen, daß die RFA im wesentlichen eine Oberflächenanalyse ist und daher bei mehreren Komponenten deren Dichte die Ergebnisse beeinflußt; die Komponente mit geringerer Dichte hat einen größeren Anteil an der Oberfläche als bei einem vollkommen homogenen Gemisch. Eine Feinmahlung auf einige μm kommt bei Serienanalysen nicht in Betracht, da die Mahldauer zu lang ist; auch ist bei Anwesenheit härterer Komponenten — wie z. B. Korund — der Abrieb an Wolframcarbid oder Stahl zu hoch.

Es ist daher naheliegend, einen Aufschluß zu verwenden und ihn so zu führen, daß ein homogenes Glas entsteht. Dies kann durch Wahl geeigneter Aufschlußmittel, deren genügender Menge, durch die Wahl der Aufschlußtemperatur und des Abkühlvorganges erreicht werden. Unvollständiger Aufschluß oder Bildung (Ausscheidung) von Kristallen beim Aufschluß oder Abkühlen ist zu vermeiden, da Kristalle fast immer eine zur Schmelze bzw. zum Glas unterschiedliche Dichte haben und damit die Ergebnisse beeinflussen; zudem wird die Oberfläche reicher oder ärmer an Kristallen. Diese Einflüsse verbreitern die Streuung der Werte.

2. Aufgabenstellung der RFA

Nach dieser Einleitung zu den Grundlagen der Untersuchungsmethodik sei auf die Aufgabenstellung der RFA eingegangen, da der Zeitfaktor bei tragbarer Genauigkeit für die Auswahl der Methode von Bedeutung ist.

Bei kontinuierlicher Überwachung von Rohstoffen — z. B. Bohrmehl — wird die RFA überwiegend an Pulverpreßlingen durchgeführt, da in diesem Falle kein Laboratorium und keine geschulten Laborkräfte notwendig sind, andererseits aber eine Entscheidung über die voraussichtliche Zusammensetzung in wenigen Minuten möglich ist. Ähnliches gilt für die Kontrolle der Zusammensetzung von Mischungen, da sonst die Produktion warten oder gepreßte Steine einer unrichtigen Charge ausgeschieden werden müssen.

Bei Fertigerzeugnissen steht für die Untersuchung mehr Zeit zur Verfügung, und man wird daher zumeist das Aufschlußverfahren anwenden, was auf jeden Fall notwendig ist, wenn die Mineralzusammensetzung des Erzeugnisses oder der verwendeten Rohstoffe nicht bekannt ist.

3. Präparation der Analysenproben für die RFA

3.1. Tablettenpressung für Pulverproben

Bei der kontinuierlichen Überwachung der Rohstoffe ist es notwendig, auf gleichbleibende genügende Feinheit (feiner als 40 μm) zu mahlen und regelmäßig gegen einen gut analysierten Standard des gleichen Rohstoffes zu prüfen. Da sich die Mineralvergesellschaftung in der Lagerstätte ändern kann, empfiehlt es sich, in regelmäßigen Abständen, insbesondere wenn stärkere Schwankungen in der Zusammensetzung auftreten, eine analytische Kontrolle nach anderen, z. B. nach naßchemischen, Verfahren anzusetzen. Der Einfluß des Abriebs beim Feinmahlen auf den Analysenwert ist durch entsprechende Korrekturen, z. B. nach dem ermittelten Wert für Wolfram, zu berücksichtigen.

Die meisten Proben können nicht ohne Bindemittel verpreßt werden. Als Bindemittel sind üblich: Hoechst-Wachs C, Carnauba-Wachs oder auch Hochvakuumpumpenöl bis zu 10%. Gepreßt wird das Pulver entweder in konische Messing- oder Bleiringe, Al-Hülsen oder in ein Borsäurebett. Es ist zu überprüfen, ob unter den jeweiligen Versuchsbedingungen und dem Arbeitsrhythmus eine störende Verunreinigung der Geräte auftritt, z. B. durch Borsäure.

Die RFA von Pulverpreßlingen kann bei Verwendung von analysenfeinem Pulver nur an Eichkurven des gleichen Rohstoffes ausgewertet werden, was u. U. zu einer Vielzahl von Eichkurven führt. Eine Reihe von Einflüssen, wie die Interelement- und Matrixeffekte und vielleicht auch der unterschiedliche Mineralaufbau, können — wenn bekannt — über einen Computer rechnerisch ausgeschaltet werden.

3.2. Herstellung von Schmelztabletten

Die beste Homogenität und damit die genauesten Werte werden durch einen Schmelzaufschluß erreicht. Wie weit man die Genauigkeit bei Einhalten der Versuchsbedingungen und der gleichmäßigen Oberflächenbeschaffenheit der Aufschlußprobe treiben kann, zeigt das Beispiel der Glas- und Eisenindustrie: Bei einem SiO_2-Wert von etwa 74% oder einem Fe-Wert von etwa 70% darf die Differenz der Austauschanalyse nicht über 0,3% liegen, was durch besondere Aufschlußführung, eventuell durch Schleifen und Polieren der Tablette, erreicht werden kann.

Durch den Aufschluß wird die Konzentration der Elemente vermindert, und es entfällt der Einfluß der Mineralzusammensetzung. Aber auch bei Messungen an einer idealen Oberfläche bleibt der Interelementeffekt vorhanden, was sich z. B. in einer Abhängigkeit der Al_2O_3- und SiO_2-Werte vom Gehalt an Fremdbestandteilen (Fe_2O_3, CaO, K_2O) zeigt (Bilder 1a und b). Dieser Einfluß wird vermindert durch höhere Verdünnung oder durch Zugabe eines schweren Elementes als Puffer. Der Interelementeffekt kann auch über Korrekturrechnungen ausgeglichen werden.

Die Oberflächengüte der Schmelztablette kann auf verschiedene Weise erreicht werden: durch Schleifen und Polieren des erstarrten Schmelzkuchens oder durch Ausgießen der Schmelze auf eine polierte Metallplatte, auf eine Platte aus einem nicht reagierenden Tonerde-Einkristall oder dichter, polykristalliner Sintertonerde. Fehler können nach dem Ausgießen beim Abkühlen durch Abheben des Randes der Tablette entstehen.

In besonderen Fällen kann es vorkommen — wahrscheinlich wegen des in der Probe entstehenden Temperaturgradienten und einer dadurch bedingten Thermodiffusion —, daß die Zusammensetzung der erstarrenden Schmelze nicht homogen bleibt, sondern sich, besonders bei Li-Tetraboratschmelzen, Konzentrationsprofile

einzelner Elemente in Abhängigkeit von der Temperatur ergeben. Bei starker Verdünnung treten diese Effekte nicht merklich auf.

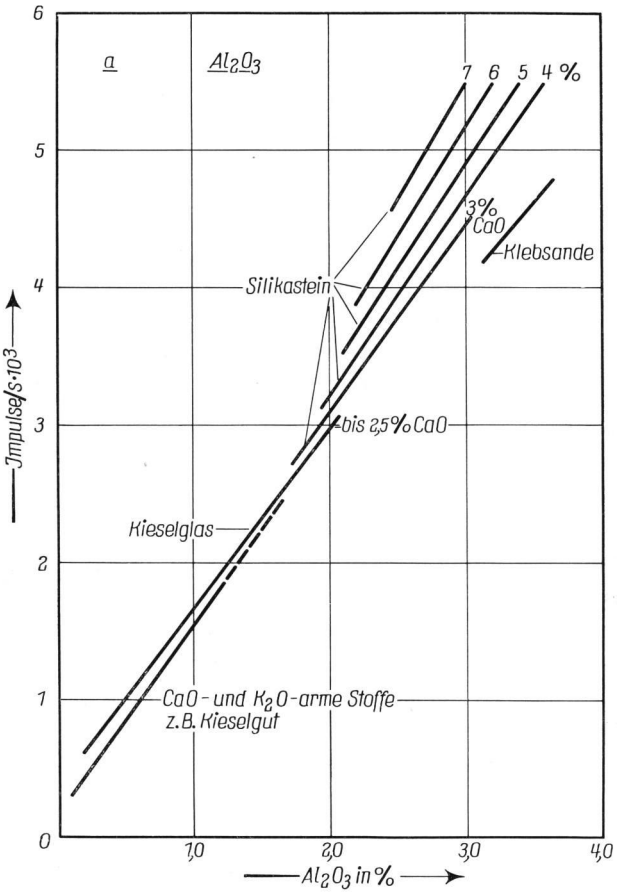
Manche Laboratorien zerkleinern den Schmelzkuchen und untersuchen den Preßling, trotz der Mehrarbeit und des (allerdings geringen) Einflusses der Mahlfeinheit und der restlichen Porosität der gepreßten Probe, weil sich dieses Vorgehen besser in den Arbeitsgang der Analyse anderer Stoffe, z. B. der Schlacken, einfügt.

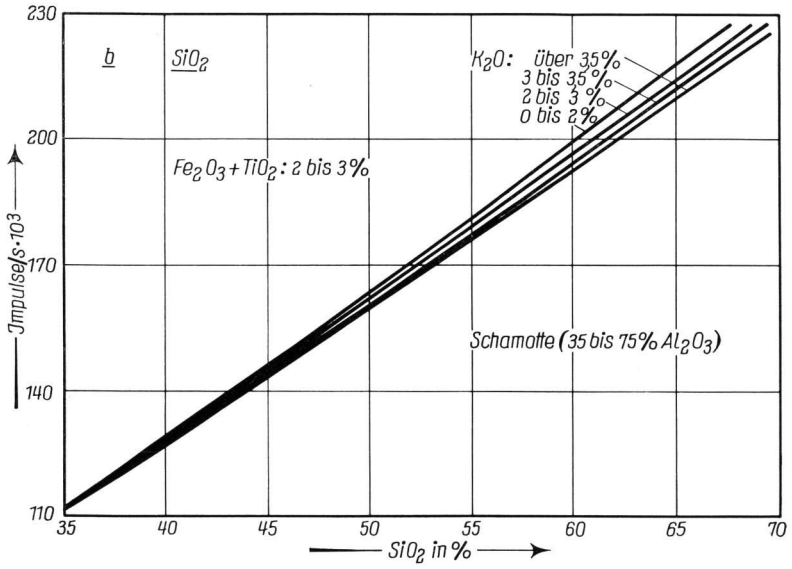
Als Aufschlußmittel werden verwendet:

1. Li-Tetraborat,
2. Na-Tetraborat, u. U. mit Zusatz (als Puffer) von BaO oder La_2O_3,
3. ein Gemisch aus Na-Tetraborat + Li-Tetraborat, u. U. mit Zusatz (als Puffer) von La_2O_3,
4. für basische, insbesondere Cr_2O_3-haltige Erzeugnisse Na-metaphosphat $[(NaPO_3)_6]$.

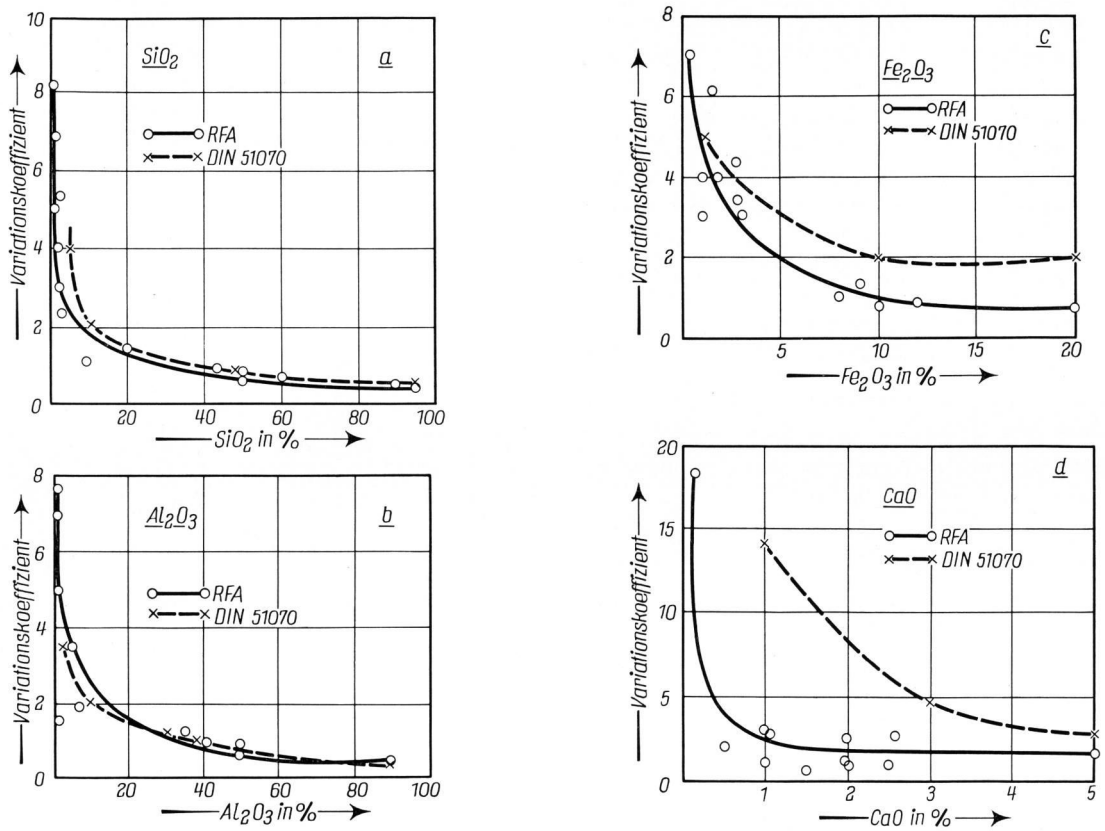
Bisher wurde ein recht unterschiedliches Verhältnis Aufschlußmittel / Analysensubstanz gewählt, und zwar von 1:7 bis 1:25. Die Auswertung des Zahlenmaterials der verschiedenen Labors ergab, daß bei konstanter Arbeitsweise reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden können, daß es aber doch empfehlenswert ist, einheitliche Aufschlußmengen zu wählen, und zwar 1:10, wenn Verunreinigungen in Mengen $< 1\%$ verläßlich zu erfassen sind, sonst 1:20. Dieses Mischungsverhältnis ist bei chromhaltigen basischen Roh- und Werkstoffen für einen vollständigen Aufschluß notwendig; bei hoch-Cr_2O_3-haltigen Stoffen, wie Chromerzen, muß man, um eine klare Schmelze zu erhalten, die Analysensubstanz mit der gleichen Menge reinsten Magnesiumoxids verdünnen.

Der Aufschluß erfolgt in Pt–Au-Tiegeln (Pt/Au = 95/5) oder in breiten Sinterplatintiegeln (Tiegelhaltbarkeit 400 bis 600 Schmelzen bei Na-Tetraborat). Erhitzt wird mit Teclu- oder Gebläsebrennern, eventuell mit Aufschluß-Automaten oder in temperaturgeregelten Labor-Tiegelöfen, die insbesondere bei metaphosphathaltigen Aufschlußmitteln vorzuziehen sind, da diese eine wesentlich bessere Tiegelhaltbarkeit ergeben (etwa 250 Schmelzen, 400 bis 450 bei Sinterplatintiegeln). Als Unterlage beim Ausgießen der Schmelze dient zumeist ein einige Millimeter starkes, poliertes Pt–Rh-10- oder Pt–Au-Blech. Für Routineanalysen von Magnesit oder Chrommagnesit kann auch ein billigeres Al-Blech verwendet werden, wobei nach den Erfahrungen der ÖAMAG die Schmelze beim Ausgießen nicht zu heiß sein darf. STAATS (Dillinger Hüttenwerke) gibt ein noch nicht veröffentlichtes Verfahren an, nach welchem die Schmelze auf ein Ni-Blech ausgegossen und zusammen als Probe analysiert wird. Es hat sich im Routinebetrieb bestens





Bilder 1a und b. Abhängigkeit der Al_2O_3- und SiO_2-Werte vom Gehalt an Fremdbestandteilen,
a) CaO; b) K_2O, Fe_2O_3 + TiO_2.



Bilder 2a bis d. Durch Aufschluß und Messung ermittelter Variationskoeffizient, a) für SiO_2; b) für Al_2O_3; c) für Fe_2O_3; d) für CaO.

bewährt. Metaphosphathaltige Schmelzen stören bei Bestimmung geringer Mengen von P, z. B. in Erzen, bei Arbeiten am gleichen Gerät.

3.2.1. Arbeitsvorschrift des Aufschlusses, des Ausgießens und Abkühlens

Die Aufschlußzeiten bis zum vollständigen Aufschluß sollen möglichst kurz sein (meist 5 bis 10 min), um unterschiedliche Verdampfungseffekte zu vermeiden. Nach dem Ausgießen und Abkühlen der Tablette kann diese ohne weitere Behandlung sofort zur Analyse verwendet werden. Ein wesentlicher Vorteil der Aufschlußmethode besteht in der Verwendung synthetischer Gemische als Einwaage zur Erstellung von Eichkurven.

Aus den erwähnten Gründen, die zu einer Beeinflussung der Impulsrate führen, müssen auch die begleitenden Verunreinigungen in der Mischung entsprechend dosiert werden; es ist nicht statthaft, z. B. mit einem Gemisch nur aus Aluminiumoxid und Siliciumdioxid die Eichkurve für Al_2O_3 und SiO_2 für schamotte- und tonerdereiche Erzeugnisse zu erstellen. Die üblichen Mengen Nebenbestandteile, wie Fe_2O_3, TiO_2, CaO, K_2O, müssen ebenfalls in Form von Oxiden oder Verbindungen eingewogen werden.

Wird eine besondere Genauigkeit gefordert und steht genügend Zeit zur Verfügung, so empfiehlt es sich, bei der Analyse unbekannter Proben nach der Messung der aufgeschlossenen Probe eine Vorauswertung durchzuführen und zwei Kontrollmischungen mit den gefundenen Fremdstoffen und dem Gehalt der wichtigen Komponente (z. B. Al_2O_3) mit 1% unter und 1% über dem voraussichtlichen Probenwert herzustellen und parallel mit der Probe aufzuschließen und zu messen.

4. Genauigkeit des Aufschlußverfahrens

Bis zu zehnmal wiederholte Aufschlüsse und fünfmalige Messungen ergaben einen Variationskoeffizienten für die verschiedenen Elemente (Bilder 2a bis d), der jenen der naßchemischen, genormten Analysenmethode entspricht, manchmal sogar deutlich übertrifft. Die Vielzahl der analytischen Programme, die vorgegebene Analysengenauigkeit sowie die oft entscheidende Bedeutung des Analysenrhythmus müßten bei einer geplanten Normung der Methoden der Probenvorbereitung für die RFA berücksichtigt werden.

Vergleicht man die Abhängigkeit des Variationskoeffizienten von der Konzentration der Elemente, so ist diese für alle Elemente sehr ähnlich und kann ungefähr durch die Beziehung

$$VC \cdot \bar{x} = \text{const.}$$

dargestellt werden.

Der an die Versuche anschließende Erfahrungsaustausch zwischen den Laboratorien der Verbraucher- und Herstellerindustrie wurde mit dem Ziel durchgeführt, die Beurteilung feuerfester Erzeugnisse durch die RFA so abzusichern, daß sie an Stelle der meist langwierigen naßchemischen Analyse treten kann.

Der Vortrag ist ein Erfahrungsbericht der Laboratorien bzw. Herren: Annawerk — Dr. Petzenhauser; August Thyssen-Hütte — Dr. Wronka; Brohltal — Dr. Krause, Herr Engl; Didier — Dr. Levkow, Herr Schroeter; Forschungsinstiut Feuerfest-Industrie — Prof. Konopicky, Fräulein Buttgereit und Dr. Wohlleben; Hoesch — Dr. Ohls, Herr Becker; Koppers — Dr. Wecht, Herr Parthum; Mannesmann — Dr. Jaensch; ÖAMAG — Herr Pertl, Herr von Kahler; Veitsch — Dr. Wagner; Vereinigte Glaswerke — Dr. Horn, Dr. Gebhardt. Der Bericht wurde vorgetragen von Prof. Dr. Konopicky.

71-1488