

Zavedenie XRFA metódy stanovenia plošnej hmotnosti Zn povlaku na ocel'ových plechoch na zariadení RM 115 EL Lab Gauge

Ing. Peter Maňkoš

Laboratórium Studenej valcovne

U. S. Steel Košice – Labortest s.r.o.



Stanovenie plošnej hmotnosti Zn povlaku

Do súčasnosti sa používala akreditovaná priama gravimetrická metóda podľa STN EN 10346.

Novozavedená akreditovaná metóda stanovenia plošnej hmotnosti Zn povlaku využíva metódu roentgenovej fluorescence XRFA na prístroji RM 115 EL Lab Gauge. (podľa STN EN ISO 3497)

Výhody novozavedenej metódy XRFA oproti gravimetrickej metóde:

- Metóda je nedeštruktívna, t.j. meranie je možné **kedykoľvek zopakovať** na tej istej vzorke.
- Meranie je rýchle – 20 sekúnd samotná expozícia vzorky – do 5 minút **dokončené** meranie vzorky z pásu zvitku (6 **čiasťkových** meraní pre ľavú stranu, stred a pravú stranu zvitku horná aj dolná strana) aj s manipuláciou.
- Meria sa vždy diferencovane **zvlášť** horná aj dolná strana vzorky.
- Pri povlakoch žiarovo pozinkovaných **označovaných** ako GA – galvanized (Zn-Fe povlak) systém meria aj obsah Fe v povlaku v %.
- **Možnosť** merania profilu plošnej hmotnosti Zn povlaku aj profilu obsahu Fe pri povlakoch GA v smere výroby aj kolmo na smer výroby.
- Neistota merania je nižšia.
- Nepoužívajú sa žiadne **nebezpečné** chemické látky.

Pred zavedením novej metodiky na zariadení RM 115 EL Lab Gauge bolo treba túto štandardnú metódu stanovenia overiť a akreditovať.

Plán overenia štandardnej metódy:

- 1. Pripraviť sekundárne referenčné etalóny**
- 2. Vyhodnotiť prípravu sekundárnych referenčných etalónov**
- 3. Overiť opakovateľnosť merania v pracovnom rozsahu**
- 4. Overiť správnosť metódy v rozsahu vyrábanej produkcie**
- 5. Vypočítať odhad neistoty stanovenia zinkového povlaku z údajov získaných v procese overovania**

Výsledky overovania metódy:

1. Sekundárne referenčné etalóny sa pripravovali podľa technickej dokumentácie dodávateľa prístroja Thermo Fisher Scientific - „Procedure and Criteria for Obtaining Calibration Samples for Coating Weight Gauges Version 1.0“.

Etalóny sa pripravili v rozsahu vyrábanej produkcie s nominálnou hodnotou plošnej hmotnosti Zn povlaku 50, 70, 80, 100, 130 a 145 g/m² jednostranne a s nominálnou hodnotou povlaku Zn-Fe 55 a 60 g/m² jednostranne.

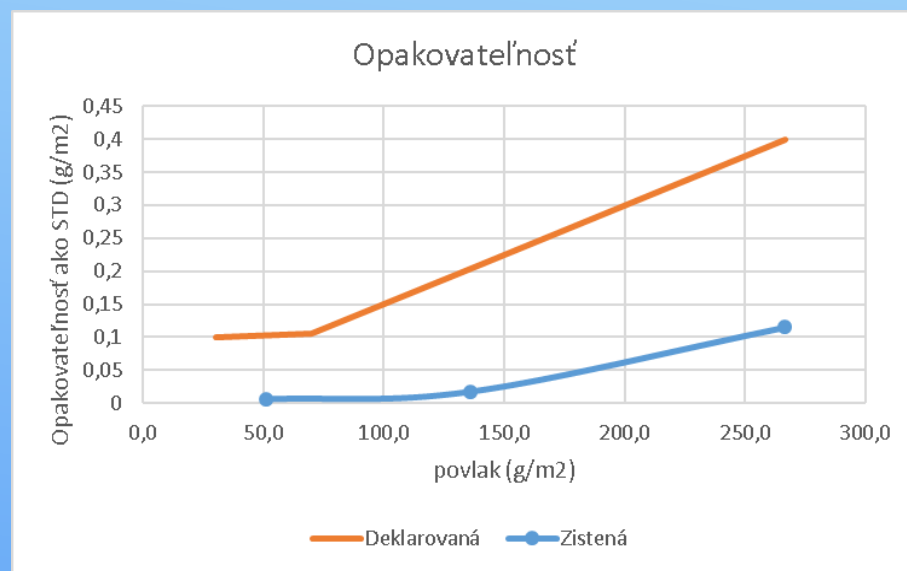
2. Priemerná hodnota plošnej hmotnosti Zn povlaku stanovená gravimetricky je novou nominálnou hodnotou daného sekundárneho referenčného etalónu.

Neistota nominálnej hodnoty sekundárneho referenčného etalónu sa vypočítala analyticko-výpočtovým postupom z parciálnych neistôt podľa príručky EURACHEM.

Výsledky overovania metódy:

3. Deklarované hodnoty **opakovateľnosti** merania sa overovali meraním štandardných vzoriek z výroby pre **začiatok** meracieho rozsahu, **stred** meracieho rozsahu a pre **koniec** meracieho rozsahu. Tieto vzorky sa merali 12 x za podmienok **opakovateľnosti**. **Opakovateľnosť** sa overovala aj na vzorkách s GA povlakom v rozsahu vyrábanej produkcie

Opakovateľnosť merania Zn povlaku v pracovnom rozsahu deklarovaná dodávateľom prístroja (0,15 % z nameranej hodnoty alebo 0,1 g/m² - podľa toho čo je väčšie) bola splnená!



Výsledky overovania metódy:

4. Na overenie správnosti metódy sa vykonali merania plošnej hmotnosti Zn povlaku a obsahu Fe v povlaku Zn-Fe na vzorkách z výroby a porovnávacie merania na tých istých vzorkách gravimetrickou metódou, ktorá je akreditovaná a pre obsah Fe v povlaku Zn-Fe **titračnou** metódou, ktorá nie je akreditovaná.

Výsledky meraní boli spracované programom EFFI Validation, modul: *Správnosť – Srovnání 2 metod/laboratoří: t-test na rozdiel výsledkov* a tie isté výsledky boli vyhodnotené Studentovým t-testom na **zisťovanie** zhodnosti výsledkov na **väčšom počte** analyzovaných vzoriek.

Hypotéza o správnosti merania z porovnania dvoch metód bola prijatá a rozdiel medzi výsledkami overovanej metódy a akreditovanej metódy nie je štatisticky významný.

Metóda stanovenia plošnej hmotnosti Zn povlaku metódou XRFA dáva v celom overovanom pracovnom rozsahu správne výsledky. Metóda stanovenia plošnej hmotnosti Zn-Fe povlaku a obsahu Fe v povlaku Zn-Fe metódou XRFA dáva v celom overovanom pracovnom rozsahu správne výsledky.

Výsledky overovania metódy:

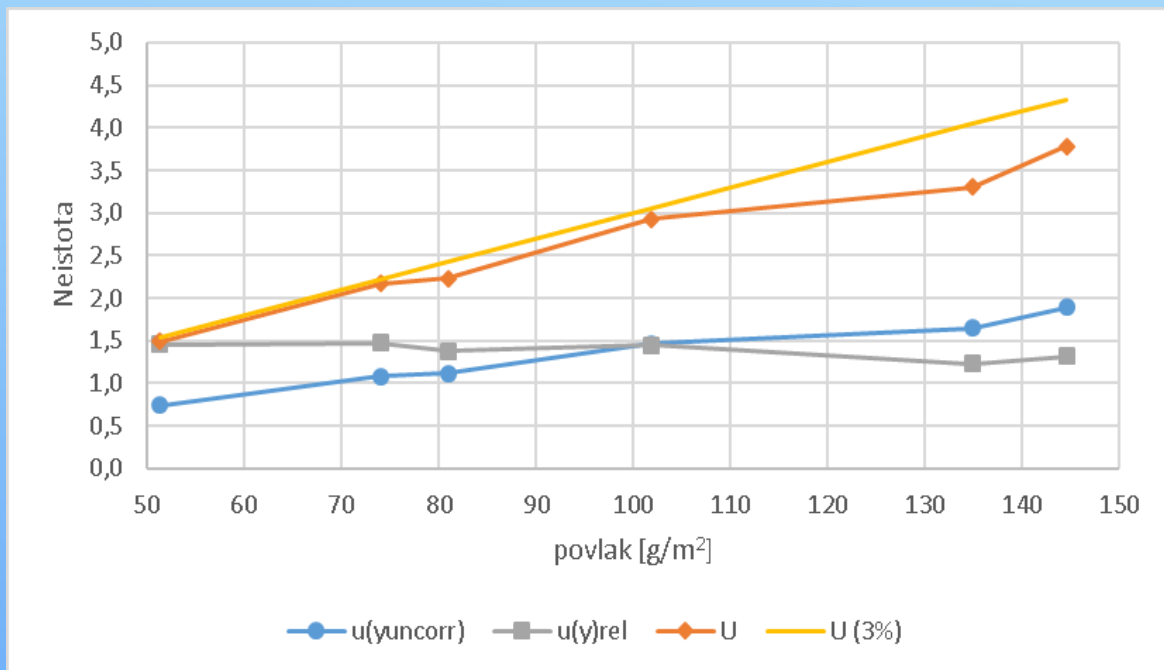
5. Na výpočet neistoty stanovenia plošnej hmotnosti Zn povlaku sa použil spôsob odhadu neistoty merania z údajov získaných v procese overovania – postup z jednej položky podľa EUROLAB, Technická správa č.1/2006.

Táto metóda spočíva v použití postupu merania na príslušné sekundárne referenčné etalóny a v porovnaní výsledkov získaných za podmienok vnútrolaboratórnej reprodukovateľnosti so známymi referenčnými hodnotami.

Neistota stanovenia obsahu Fe v povlakoch Zn-Fe sa nevyhodnocovala, pretože nie je možné pripraviť vhodné etalóny, ktoré by spĺňali požiadavku nadväznosti nominálnej hodnoty obsahu Fe.

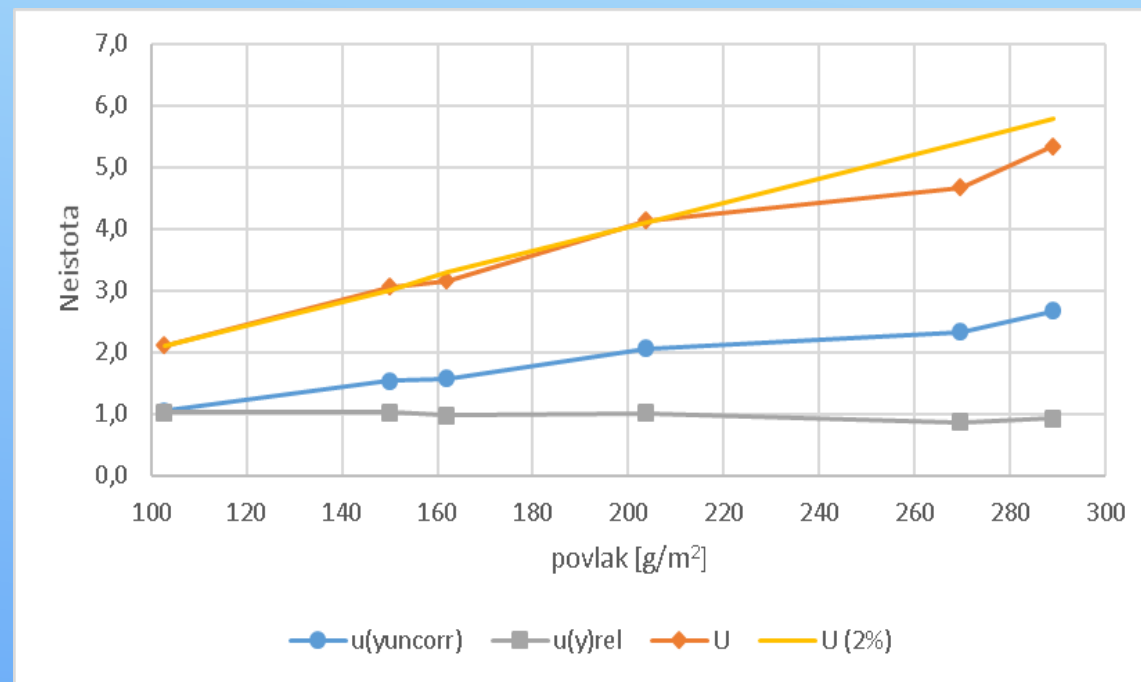
Výsledky overovania metódy:

Výsledky meraní plošnej hmotnosti Zn povlaku diferencovane sú uvádzané s rozšírenou neistotou 3,0 % z nameranej hodnoty jednostranne v celom rozsahu vyrábanej produkcie povlakov GI aj GA. ($k=2$, 95% konfidenčný interval).



Výsledky overovania metódy:

Výsledky meraní plošnej hmotnosti Zn povlaku celkového sú uvádzané s rozšírenou neistotou 2,0 % z hodnoty stanovenej ako suma jednostranne nameraných hodnôt v celom rozsahu vyrábanej produkcie povlakov GI aj GA. (k=2, 95% konfidenčný interval).



Zhrnutie výsledkov overovania:

- Rozsah merania **spĺňa** podmienku Prílohy A STN EN ISO 3497 pre typický rozsah merania pre daný typ povlaku a podkladu.
- **Opakovateľnosť** merania v pracovnom rozsahu deklarovaná **dodávateľom** prístroja (0,15 % z nameranej hodnoty alebo 0,1 g/m² - **podľa toho čo je väčšie**) je splnená!
- Metóda stanovenia plošnej hmotnosti Zn povlaku metódou XRFA dáva v celom overovanom rozsahu vyrábanej produkcie správne výsledky.
- Rozšírená neistota stanovenia plošnej hmotnosti Zn povlaku je 3,0 % z nameranej hodnoty jednostranne v celom rozsahu vyrábanej produkcie, resp. 2,0 % z hodnoty stanovenej ako suma jednostranne nameraných hodnôt (k=2, 95 % **konfidenčný interval**).

Podľa STN EN ISO 3497 prístroj, jeho kalibrácia a jeho **činnosť** musia **byť** také aby neistota merania bola menšia ako 10 %.

Regulácia metódy:

Aby bol merací proces stanovenia plošnej hmotnosti Zn povlaku a obsahu Fe v povlakoch Zn-Fe pod správnu metrologickú kontrolou je metóda regulovaná meraním nezávislého kontrolného štandardu.

Pre meranie Zn povlaku sú to dva kontrolné štandardy – jeden pre dolnú **oblasť** pracovného rozsahu a jeden pre hornú **oblasť** pracovného rozsahu - a jeden kontrolný štandard pre meranie celkového povlaku a obsahu Fe v povlaku Zn-Fe.

Namerané hodnoty kontrolných štandardov sa zaznamenávajú do **regulačných** diagramov.

Ďakujem za pozornosť.

Decorative white lines consisting of several parallel diagonal strokes in the bottom right corner of the slide.