

# A Philips MiniPal PW 4025/02 energiadiszperzív röntgenspektrométer olajipari alkalmazhatóságának vizsgálata

Miskolczi Norbert\* – Bartha László\*

A különböző kőolajszármazékok, elsősorban a motorhajtóanyagok minőségi szabványaiban egyre szigorúbb környezetvédelmi célú előírásokat vezetnek be, amelyeknek célja az emisszió környezetre káros elemeinek fokozatos kiküszöbölése. Ez a motorhajtó-anyagoknál jelenleg elsősorban a kéntartalom, míg a motorolajoknál a különböző adalékanyagokkal bevitt fémek koncentrációjának csökkentését jelenti. A kőolaj-származékokban levő szennyezőanyag-tartalom pontos meghatározása tehát mind a gyártás, mind pedig a minőség-ellenőrzés szempontjából felértékelődött. Ugyanakkor ez, éppen a túlságosan alacsony koncentráció-tartományok miatt, ma még nehézkesen elvégezhető, vagy sok esetben költséges feladatot jelent. Számos analitikai módszer létezik ugyan a vizsgálatunk tárgyát képező komponensek meghatározására, de elvégzésükhöz sok esetben drága műszerek és mérési eljárások szükségesek. A felmerülő költségek csökkenthetők az olcsóbb, de ugyanolyan hatékonyságú (ismételhetőség, pontosság stb.) mérési módszerek alkalmazásával. Összeállításunkban egy ilyen lehetőség feltárására irányuló munkánk eredményéről számolunk be.

Napjainkban mind a törvényalkotók, mind pedig a szénhidrogénekkal foglalkozó kutatók legtöbbet a motorhajtóanyagok kéntartalmának – kényszerű – csökkentésével foglalkoznak. A kéntartalmat tekintve dízelgázolajoknál jelenleg 350 ppm (EN 590:2000), míg motorbenzineknél 150 ppm (EN 228:2000) a megengedett maximális koncentráció. A jelenlegi környezetvédelmi jogalkotási tendenciák alapján a jövőben még ennél is szigorúbb előírások várhatók. Az EU előírásai és ajánlásai értelmében 2005-re mindkét motorhajtóanyagnál legfeljebb 50 ppm kén lesz a maximálisan megengedett koncentráció. Kenőolajok esetében szintén a kén és az adalékolás során bevitt fémek okoznak emissziós problémákat. Ezen szennyezők közül a kéntartalom ellenőrzése tűnik a leginkább megoldhatónak, mivel az utóbbi években történt fejlesztések eredményeként számos elfogadott, vagy elfogadásra váró új szabvány foglalkozik a kéntartalom meghatározásának körülményeivel. Közülük néhány a 2005 utáni előírásokban specifikált tartományokra vonatkozik, mint például 50 ppm alatti kéntartalom-tartomány. Ugyanakkor a készülégyártók is jelentős fejlesztéseket végeztek, és a már korábban is meglévő mérési módszerek pontosságát, ismételhetőségét és reprodukálhatóságát sikerült lényeges mértékben javítani. Ezáltal az alkalmazható módszerek palettája jelentősen kibővült, sőt több esetben a korábbi költséges módszerek akár olcsóbbak alkalmazásával is helyettesíthetők.

**A Philips PW 4025/02 MiniPal energiadiszperzív röntgenspektrométer** (lásd a címlapon és [1]), az eddigi mérési tapasztalataink alapján, olyan multielemes készüléknek bizonyult, amely az olajiparban az új specifikációknak is eleget téve számos előnnyel alkalmazható. Az EDXRF elven alapuló vizsgálati módszert a kőolajipari gyakorlatban kéntartalom meghatározására régóta használják (pl.: [2]). Más elemek meghatározására azonban egyelőre nincs szabványosított EDXRF alapú előírás.

Vizsgálataink során kimutattuk, hogy a pontos és reprodukálható méréshez a gerjesztési paraméterek helyes megválasztása igen fontos előfeltétel jelent. Megfigyelhető volt, hogy azoknál az elemeknél, amelyeknél az analitikai mérőgörbe felvétele során nagy volt a készülék

érzékenysége, pontos, jól ismételtető és reprodukálható volt a mérés. Ez legjobban a kén meghatározásánál mutatkozott meg és jelentett előnyt. Ugyanakkor néhány esetben kisebb érzékenység mellett is sikerült megfelelő statisztikai jellemzőket elérni, ami szintén a készülék stabil működését igazolta. Általában azon elemeknél, amelyeknél a legkisebb érzékenységet tapasztaltuk (Si, Cl, Na, Mg) csak az elemenként optimalizált gerjesztési és mérési paraméterekkel elvégzett statisztikai vizsgálatok után lehet az elemzés megbízhatóságáról véleményt mondani.

A mérés ismételhetőségének és a készülék reprodukálási képességének adatait összevetve több, jelenleg is érvényben levő szabvány előírásaival, úgy találtuk, hogy teljesíthetők az EDXRF-re, sőt némely esetben még a WDXRF-re vonatkozó előírások is. Vizsgálataink szerint a kéntartalom meghatározhatósága számos olyan előírásnak is megfelel, amelyek a „Round Robin” (CEN TC 19 WG 27) specifikációiban szerepelnek (pl. ISO/CD 20884, ISO/CD 20874). Megjegyezzük, hogy a mérések adott módszer szerinti reprodukálhatóságának megállapítására máshol működő azonos típusú berendezések párhuzamos működtetésére, azaz körminta vizsgálatokra lesz szükség.

*A készülék jelentős előnyeként értékelhető, hogy ha már rendelkezünk a megfelelően optimált gerjesztési és mérési paraméterekkel, a megfelelő analitikai mérőgörbékkel, akkor sok elem egyidejű meghatározására alkalmas.* Az optimális gerjesztési és mérési paraméterek meghatározása, illetve a különböző készülékeken mért eredmények összehasonlítása – az egyelőre nem létező előírások és ajánlások, valamint az eltérő kémiai környezetből eredő mátrixhatás miatt – sokszor nehéz, sok tapasztalatot és időt igénylő feladat.

*A készülék előnye még az is, hogy automatikus mintaváltóval rendelkezik, és az irányító szoftver is könnyen kezelhető.* Ezek kényelmessé és egyszerűvé tették a meghatározást. A módszer további előnye, hogy *nem igényelt hosszadalmas és bonyolult mintaelőkészítést*, így a minták homogenizálás után azonnal elemezhetők voltak.

Az általunk vizsgált motorhajtó- és kenőanyag mátrixokban – a gerjesztési paraméterek optimalizálása nélkül is (!) – nagy pontossággal és jó reprodukálhatósággal sikerült meghatározni az S, Ba, Zn, Co, K, P, Ca elemek koncentrációját a 0 – 750 ppm tartományban, illetve az S, Co, Zn, Ca, Ba elemek koncentrációját a 0 – 50 ppm tartományban. Am a gerjesztési és mérési paraméterek optimalizálásával további kedvező lehetőségek várhatók a Na, Si, Cl, Mg elemek meghatározásában is.

Kiemelve a kis koncentráció meghatározását, eredményeink alátámasztották annak lehetőségét, hogy a módszert a 2010-ben várható 10 ppm-es kéntartalom limit szerinti minősítésre is felhasználhatjuk. Ennek megerősítésére azonban kis kéntartalmú gyári standardokkal további, több mérőhelyen lefolytatandó sorozatvizsgálatokat és statisztikai adatfeldolgozást tartunk szükségesnek.

## Hivatkozások

- [1] Joó Katalin: A MiniPal hordozható, energiadiszperzív röntgenfluoreszcens spektrométer, *Anyagvizsgálók Lapja* 2002/4. p. 119.
- [2] Csabai László: Mérési tapasztalatok a MiniPal EDXRF készülékkel, *Anyagvizsgálók Lapja*, 2003/1. p.22.

\* Veszprémi Egyetem, Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék, 8201 Veszprém, Pf. 158

## A szuperötvözetek „mágikus számai”

A szuperötvözetek ultranagy szilárdsági, szuperrugalmas és szuperképlékeny tulajdonságokat széles (a szobahőmérsékletet is magába foglaló, néhány száz fokos) hőmérséklet-tartományban mutató csoportját fedezték fel a Toyota Központi Kutató- és Fejlesztőlaboratórium és a Tokiói Egyetem kutatói, akik számítógépes módszerekkel, az elemek számtalan lehetséges kombinációt átvizsgálva jutottak el a használható ötvözetekhez. Ennek során részben azt találták, hogy három „mágikus szám” egyidejű teljesülése vezet el a szuperötvözetekhez. Nevezetesen: az elektron/atom viszonyszám  $\sim 4,24$ ; a kötésrendhez tartozó kötési szilárdság 2,87 és a d-héj elektronegativ szintje pedig  $\sim 2,45$  kell legyen.

Az ily módon megtalált ötvözetcsoport tagjai Ti-alapú és Ta, Nb, Zr, V és O ötvözőelemeket tartalmazó szuperötvözetek, amelyeknek egyszerű, térben középpontos köbös a rácsszerkezetük. Az ötvözeteket a szupertulajdonságaik eléréséhez először „hidegen” kell alakítani. A további részletekről a *Takashi Saito et al.: 2003 Science 300 464* cikkben olvashatnak.

## A szén nanocsövek alkalmazásának távlatai

A Look Japán 2002. novemberi számában Aoki Shi'ichi a Make Way for the Nanotubes című cikkében többek között arról is ír, hogy a Nissen cég „önjavító” lökhárítót készített az alaklélekző X-TRAIL műanyagból, amely erősítőanyagként 3–5% szén nanocsövet tartalmaz. A nanocső-erősítésű műanyag nagy szilárdságú, mivel maga a szén nanocső gyémántkeménységű és szakítószilárdsága a piacon ma kapható, legnagyobb szilárdságú fémötvözetnél 25-ször nagyobb. Ez az anyag az autóépítők súlycsökkentési terveikben fontos szerepet kaphat. Am jelenleg – a nanocsőgyártás technológiájának gyors fejlődése ellenére – a szén nanocső ára az aranyénak tízszerese.

A szén nanocső mikroelektronikai alkalmazása is ígéretes. Ennek magyarázata a nanocső parányi méreteiben (0,5–10 nm átmérőjű és 1  $\mu\text{m}$  hosszú) és szerkezetfüggő villamos tulajdonságaiban rejlik. Amikor a szénatomok hatszög alakú képződményei egyenesen (a csővecske hossz tengelyével párhuzamosan) láncolódnak nanocsővé, akkor villamos vezetőképességük a fémekével vetekszik. Am ha a hosszirányú láncolódás spirál alakú, akkor a szén nanocső félvezető tulajdonságú. Technológiailag ma már az is megoldható, hogy a nanocsővecske egyik vége villamosan jól vezető molekulaszervezetű legyen, míg a csővecske közepétől a másik végéig félvezető molekulaszervezetű legyen, azaz dióda készíthető belőle. Továbbá, mivel a nanocső stabil molekula, ezért – a Si-alapú diódával ellentétben – nem szükséges oxidszigetelés sem alkalmazni a két vég között. Vagy is a szén nanocsővekből a Si-alapú elektronikai elemeknél lényegesen kisebb méretű elemek készíthetők, miáltal a működtetésük energiaigénye is és a kapcsolási idő is csökken.

## A paksi atomerőmű gőzfejlesztőinek állapotfelmérése

A Korróziós figyelő 2003/3. száma *Gőzfejlesztők hőátadó csövek korróziós állapotfelmérése I. és II.*, valamint a *Gőzfejlesztők primer és szekunder oldali állapota* címmel tanulmányokat közöl a Paksi Atomerőmű Rt., a Veszprémi Egyetem Radiokémiai, illetve Szilikát- és Anyagmérnöki Tanszékei, az Eötvös Loránd Tudományegyetem Magkémiai Tanszék és a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem szakértő munkatársainak tollából, akik beszámolnak az évek óta összehangoltan, az OTKA által is támogatva folyó kutatásaiknak eddigi eredményeiről. A színvonalas tanulmányokra azért is hívjuk fel olvasóink figyelmét, mert az azokban foglaltak az előzményei a fűtőelem-kazetták elszennyeződésének, amiért is azok megtisztítása mellett döntöttek. A fűtőelem-kazetták tisztításához alkalmazott francia technológia – mint arról a sajtóból is értesülhetünk – üzembiztosan vezetett, amelynek megszüntetésén napjainkban is dolgoznak a szakértők.

A tanulmányokban olvasható lényege a következő: Az 1,4 mm falvastagságú, hőátadó, ausztenites acélcsővekből álló gőzfejlesztők jelennek a VVER-440-es blokkok radioaktív primer és inaktív szekunder köreinek fizikai elválasztását. Ennek a vékony anyagnak a védelme az egész

blokk üzemeltethetősége szempontjából alapvető jelentőségű. Ugyanakkor, normál üzem közben a csövek belső, primer oldali felületén felaktíválódott korróziótermékek rakodhatnak le, illetve kontamináció léphet fel, amely korlátozná a gőzfejlesztő időszakonkénti állapotellenőrzésének, és ennek nyomán az esetleg szükséges javításoknak az elvégzését, ha előtte nem dekontaminálnák a hőcserélőt. A hőátadó csövek korróziós állapotfelmérésére irányuló, korszerű elektrokémiai (voltammetria) és felületelemző (SEM-EDX – energiadiszperzív röntgenanalízissel kombinált pásztázó elektronmikroszkópos, CEMS – konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópos, XRD – röntgendiffrakciós fázis-elemzés) módszerekkel elvégzett vizsgálatok eredményeinek értékelésekor kitértek a dekontaminációs eljárások hatásainak összehasonlító elemzésére is. Megállapították, hogy „a kedvezőtlenebb korróziós állapotban lévő hőátadó csöveket korábban az AP-CITROX eljárással dekontaminálták. (...) A kémiai dekontaminálás hatására az eredetileg stabil oxidok (magnetit, spinell, hematit) formájában kötött Fe egy része átalakult amorf Fe(III)-hidroxidokká és a felületen maradt. A Fe(III)-hidroxid réteg azonban gyenge védőképességű, lazán kötött (mobilis), s a borsav hőhordozóba jutva jelentősen befolyásolhatja a radioaktív kontaminációt, illetve a korróziótermék-lerakódás mértékét a teljes primer hűtőkörben. (...) Elkerülhetetlen tehát a dekontaminációs technológia felülvizsgálata, hatékonyságának és felületkémi hatásainak komplex elemzése.” Jelenleg a vizsgálatok ebben az irányban folytatódnak.

## Új interferometriás eljárások

A Materialprüfung 2003/3. számában Henry Gerhard és Gerd Busse a Zerstörungsfrei Prüfung mit neuen Interferometrie-Verfahren című cikkükben két, az anyaghiányok érintésmentes kimutatására alkalmas, interferometriás módszerrel számolnak be. Mindkettő a termometria mérési eljárást ötvözi az interferometriával. Az egyik az *optikai gerjesztésű módszer*, amelynek lényege, hogy a vizsgálandó tárgyat periodikusan megvilágítják, amely a tárgy periodikus felmelegedést és az ezzel járó – az anyaghiánynál a környezetéhez képest eltérő – alakváltozást idézi elő. A tárgy felszínének alakváltozása mezejét pedig lézeres interferométerrel megjelenítik és értékelik. A másik az *ultrahang-gerjesztésű módszer*, amelynek lényege: a vizsgálandó tárgyra bevezetett ultrahang az anyaghiány környezetében hővé alakul, amely helyi alakváltozást, felszíni domborulatot eredményez. Az ehhez tartozó alakváltozás-mezőt a lézeres interferométerrel megjelenítik és értékelik.

A cikk az új roncsolásmentes eljárások alkalmazására példaként a szénszál-erősítésű műanyag kompozitból gyártott szerkezeti elemek, a rétegelt-ragasztott fa, fa-műanyag szerkezetek rétegződési hibáinak kimutatását említi, illetve felvételekkel illusztrálja.

## Az üzemi szilárdság vizsgálati idejének csökkentése

Szerkezeti elemek üzemi szilárdságának meghatározása általában költség- és időigényes. A vizsgálati idő csökkentésének módszereit és kompromisszumait tekinti át C. M. Sonsino a Versuchszeitverkürzung in der Betriebsfestigkeitsprüfung című cikkében (Materialprüfung 2003/4). A vizsgálat időigénye az igénybevétel frekvenciájának és/vagy szintjének a növelésével elérhető, azonban figyelembe kell venni ennek a kifáradási élettartamra gyakorolt hatásait. Például: az ily módon vizsgált elem kifáradási élettartama azért lesz nagyobb, mert a valósághoz képest rövidebb időt tölt a korróziós környezetben, viszont rövidebb lesz az élettartama, mert már a nem tűrhető hőmérséklet-növekedés lerontja az eredetileg meglévő visszamaradt feszültségek élettartam-növelő hatását. Ismert, hogy a változó amplitúdójú terhelésre igénybevett szerkezeti elem fáradási viselkedése általában nem határozható meg állandó amplitúdójú igénybevétellel. Viszont, a valószínűen nem károsító, de gyakran előforduló amplitúdók elhagyása hozzájárulhat a vizsgálati idő csökkentéséhez, azonban az igénybevételi programot az egyenértékű károsodás elv szerint ki kell egyenlíteni. Befejezésül szerző hangsúlyozza: a vizsgálati idő csökkentése számos kompromisszumon alapul. Különösen akkor kell a tudomány és a technika mindenkori állása szerint körültekintően eljárunk, amikor a biztonsági szempontból fontos alkatrészek üzemi szilárdságát vizsgáljuk ily módon.