

HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-78/0602-05
	Analiza chemiczna stali. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WODORU W CIEKŁEJ STALI	zamiast BN-70/0602-05
		Grupa kat. III ⁰³

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest pobieranie i przygotowanie próbek oraz oznaczanie zawartości wodoru w ciekłej stali metodą ekstrakcji próżniowej z litej próbki oraz metodą wysokotemperaturowego topienia próbki.

1.2. Zakres zastosowania metod. Metoda ekstrakcji próżniowej z litej próbki obowiązuje przy oznaczaniu zawartości wodoru dyfuzyjnego, a metoda topienia wysokotemperaturowego przy oznaczaniu całkowitej zawartości wodoru we wszystkich gatunkach stali.

1.3. Określenie. Wodór dyfuzyjny w rozumieniu niniejszej normy oznacza wodór, który można wydzielić z litej próbki metodą ekstrakcji próżniowej /wyżarzania w próżni/.

2. POBIERANIE I PRZECHOWYWANIE PRÓBEK

2.1. Rodzaje metod. Stosuje się dwie metody pobierania próbek: metodę odlewania do wlewniczki oraz metodę zasysania.

2.2. Zakres stosowania metod pobierania próbek. Metodę odlewania próbek do wlewniczki \varnothing 12 mm stosuje się przy oznaczaniu zawartości wodoru dyfuzyjnego, a odlewanie do wlewniczek o mniejszych średnicach, przy oznaczaniu całkowitej zawartości wodoru.

W obu przypadkach jako minimalną średnicę pobieranych próbek dopuszcza się 6 mm.

2.3. Metoda odlewania próbek

2.3.1. Zasada pobierania i przechowywania próbek. Pobieranie ozuzłowaną łyżką ciekłej stali z pieca lub kadzi, uspokojenie za pomocą drutu aluminiowego, wlanie do wlewniczki, oziębienie w wodzie i przechowywanie w mieszaninie zamrażającej w temperaturze około -70°C w celu zachowania pierwotnej zawartości wodoru w próbce przez gwałtowne obniżenie współczynnika dyfuzji wodoru.

2.3.2. Przyrządy i materiały

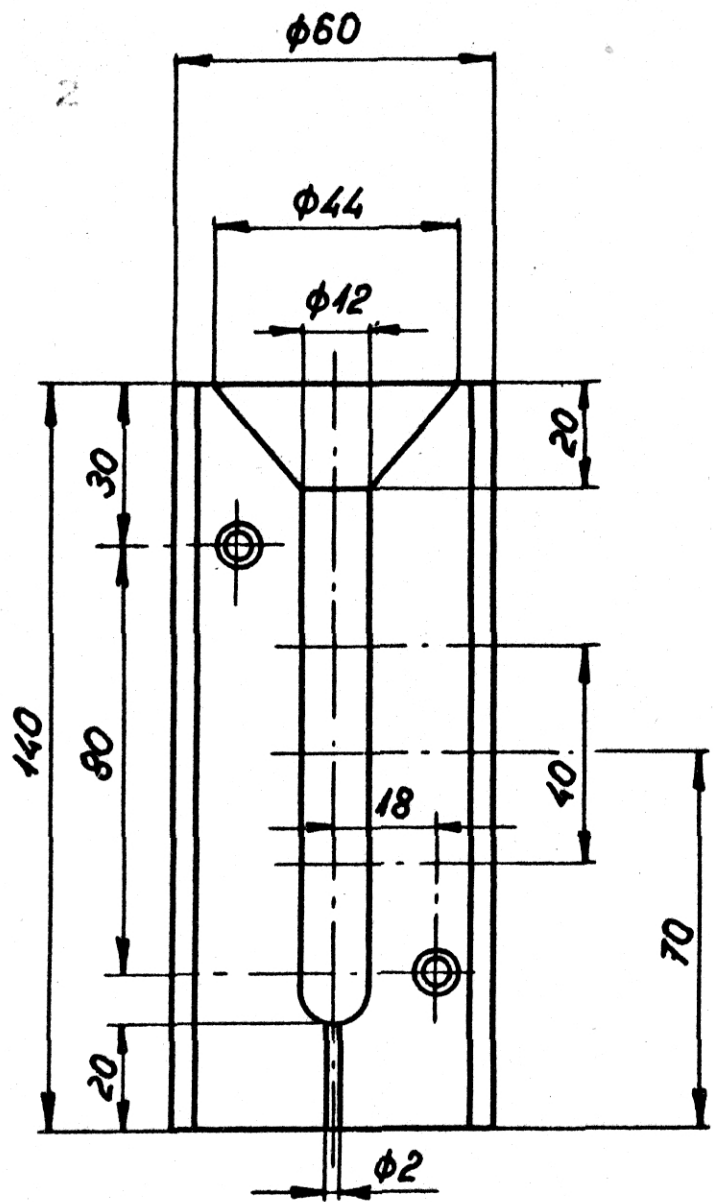
a/ łyżka do pobierania próbek o pojemności około 3 kg ciekłej stali.

b/ Wlewniczka miedziana lub stalowa /rys. 1/.

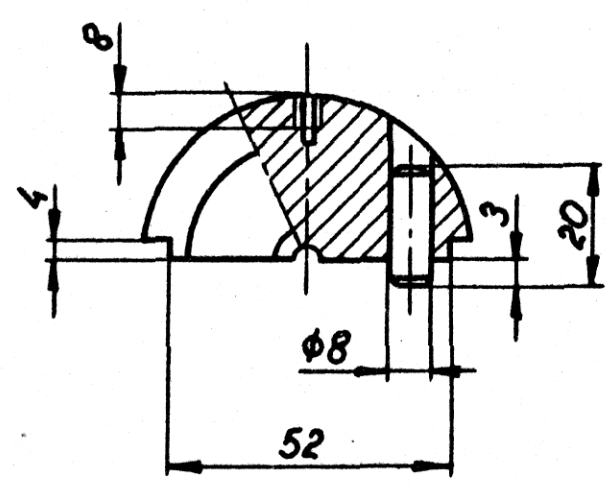
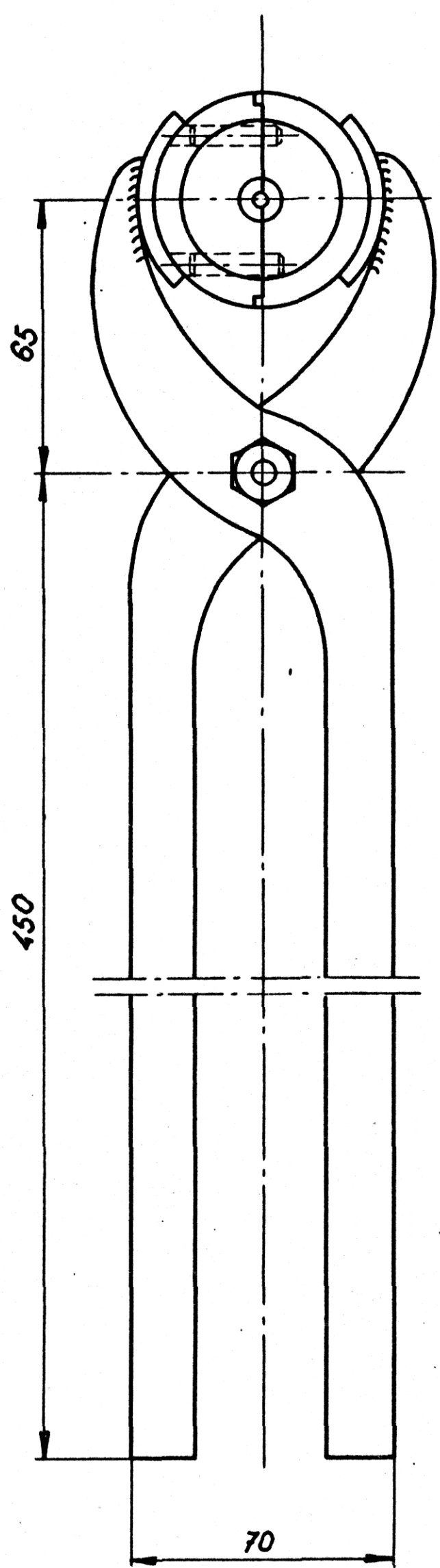
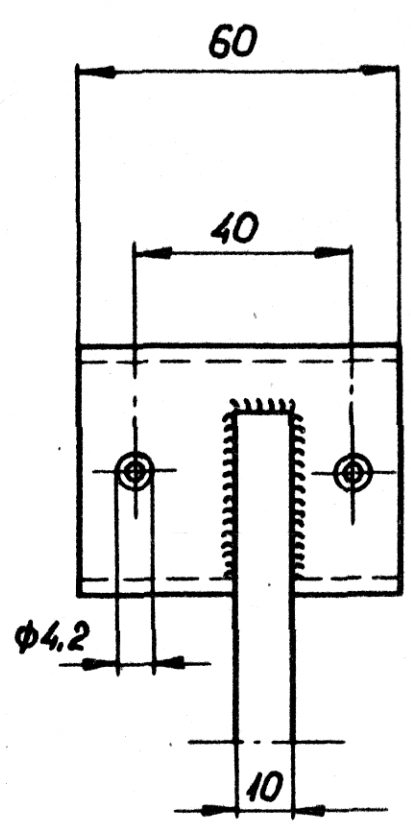
c/ Wiedro blaszane o pojemności 10 dm^3 z zimną wodą.

INSTYTUT METALURGII ŻELAZA

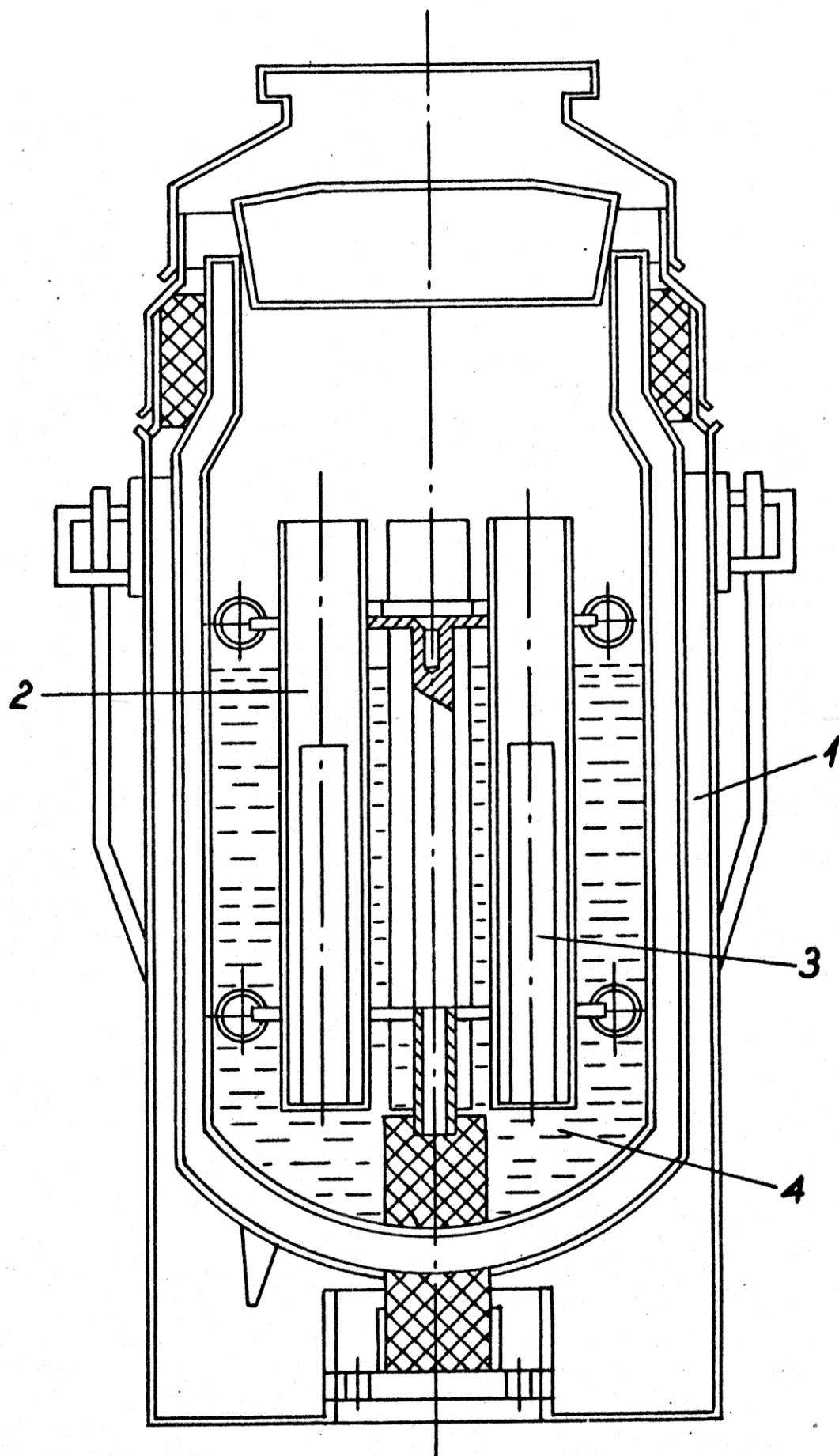
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem nr 6/78
z dnia 25.02.78 r. jako norma obowiązująca od dnia 1.01.1979 r.



BN-78/0602-05



Rys.1 Wlewniczka do odlewania próbek
 Wlewniczka składa się z dwóch półcylindrycznych czopów,
 wykonywanych z miedzi, zamocowanych w stalowe
 kleszcze



Rys.2 Termos do przechowywania próbek
1 - termos
2 - statyw z próbkami
3 - próbki
4 - mieszanina chłodząca

- d/ Kosz z siatki drucianej z zaczepami do zawieszania wewnątrz wiadra.
- e/ Szczypce laboratoryjne.
- f/ Magnes prętowy \varnothing około 15 mm o długości około 150 mm.
- g/ Termos ze statywem do przechowywania próbek /rys. 2/, napełniony mieszaniną 1+1 acetonu i stałego CO₂ lub tylko stałym bezwodnikiem kwasu węglowego dla prób mniej odpowiedzialnych.
- h/ Łopatka stalowa do odsuwania żuźla w łyżce z powierzchni ciekłej stali.
- i/ Młotek o masie około 1,5 kg.
- j/ Aceton techniczny.
- k/ Bezwodnik kwasu węglowego stały, techniczny.
- l/ Drut aluminiowy o średnicy około 2 mm.
- m/ Pręty stalowe o średnicy 6 do 8 mm i długości około 600 mm.

2.3.3. Pobieranie próbek. Próbkę ciekłej stali pobrać z pieca, lub kadzi ożuźlowaną łyżką. Odsunąć żużel z powierzchni stali, szybko uspokoić próbkę drutem aluminiowym nawiniętym na koniec pręta stalowego, zanurzając go do dna łyżki i mieszając ruchem kołowym. Ilość wprowadzonego w ten sposób aluminium nie powinna być mniejsza niż 0,2 % masy stali w łyżce. Przy pobieraniu próbek stali już uspokojonej aluminium można dodatek aluminium pominąć. Próbkę natychmiast odlać do suchej wlewniczki z możliwie najniższej wysokości. Szybko otworzyć wlewniczkę nad koszem umieszczonym w wiadrze z zimną wodą i wrzucić do niego próbkę. Jeśli próbka nie wypada z wlewniczki, należy uderzyć nią o brzeg wiadra lub młotkiem w nadlew.

W ciągu około 10 s poruszać koszem, następnie wyjąć kosz z wody, wyrzucić z niego próbkę na płytę stalową i uderzeniem młotka odłamać nadlew. Temperatura próbki powinna zapewniać szybkie odparowanie resztek wody znajdujących się na jej powierzchni.

Za pomocą szczypiec umieścić próbkę w miedzianej próbówce statywu znajdującego się w termosie. Czas wykonania powyższych czynności nie powinien przekraczać 30 s. Gdy pobieranie trwało dłużej niż 30 s, lub gdy próbka ma widoczne wady odlewnicze jak: szczeliny na powierzchni, rzadziznę osiową lub wtrącenia żuźla, próbkę należy odrzucić i powtórzyć pobieranie. Przed pobraniem właściwej próbki należy odlać do wlewniczki wstępną próbkę i po 10 s wyrzucić. Odlewanie wstępnej próbki wykonuje się w celu oczyszczenia powierzchni wlewniczki.

2.4. Metoda zasysania próbek

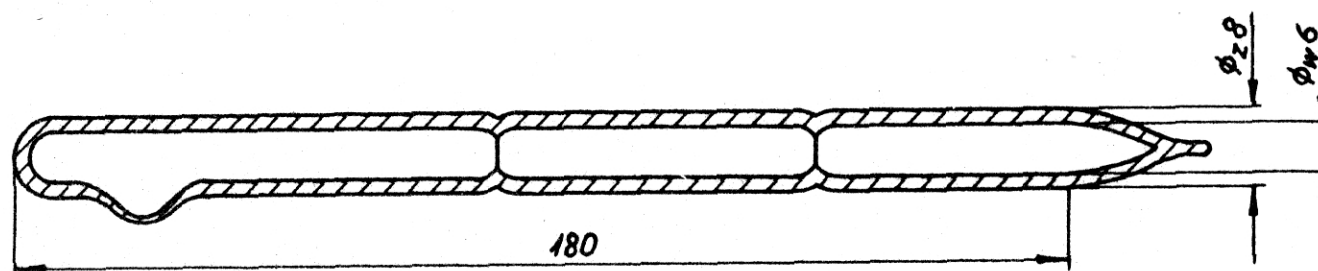
2.4.1. Zasada pobierania próbek. Pobieranie ożuźlowaną łyżką ciekłej stali z pieca lub kadzi, uspokojenie za pomocą drutu aluminiowego, zassanie za pomocą otwartej rurki kwarcowej lub zatopionej szklanej rurki próżniowej, oziębienie w wodzie i przechowywanie w mieszaninie zamrażającej w temperaturze około -70°C.

2.4.2. Przyrządy i materiały. Wyposażenie jak w 2.3.2. z następującymi zmianami: zamiast pozycji b/ i c/

- a/ prostokątne płaskie naczynie blaszane o wymiarach 500 x 500 x 70 mm z zimną wodą
- oraz

b/ uchwyt do rurek próżniowych o dowolnej konstrukcji pozwalający na szybkie wrzucenie próbki do wody

- c/ rurki próżniowe o średnicy wewnętrznej min 6 mm /rys. 3/ lub
- d/ pistolet według normy BN-72/0602-23 albo pompka tłokowa,
- e/ rurki kwarcowe o średnicy wewnętrznej min 6 mm, o długości około 250 mm,
- f/ kleszcze-kombinerki



Rys.3 Szklana rurka próżniowa do pobierania próbek metodą zasysania.
Liczba i rozmieszczenie karbów zależne od typu analizatora

2.4.3. Pobieranie próbek za pomocą rurek próżniowych. Próbkę ciekłej stali pobrać za pomocą ożuzłowanej łyżki i uspokoić jak w 2.3.3. Zdecydowanym ruchem zanurzyć w stali koniec rurki próżniowej z wydmuchanym pęcherzem na głębokość 2-3 cm w miejscu wolnym od żuźla. Po napełnieniu się stalą wrzucić rurkę z pobraną próbką do naczynia z wodą i rozbić resztki szklanej otuliny. Oziębioną próbkę umieścić w termosie z mieszaniną zamrażającą.

Czas wykonania powyższych czynności nie powinien przekraczać 15 s od momentu napełnienia łyżki stalą. Z jednej łyżki należy pobrać równocześnie 3 równoległe próbki.

2.4.4. Pobieranie próbek za pomocą otwartych rurek kwarcowych.

2.4.4.1. Przygotowanie pistoletu do pobierania próbek. Wyregulować skok tłoka pistoletu przyjmując zasadę, że skok powinien być tym większy im większa jest lepkość zasysanej stali. Wielkość skoku należy ustalić indywidualnie dla każdego egzemplarza pistoletu, temperatury i gatunku stali na drodze eksperymentalnej.

Na rurkę wlotową pistoletu nasunąć odcinek węża gumowego o długości około 40 mm połączony z rurką kwarcową uprzednio wyżarzoną w temperaturze 1000°C /w ciągu około 30 min/ i przechowywaną bez dostępu wilgoci. Koniec rurki kwarcowej zabezpieczyć kapturkiem z cienkiej folii aluminiowej przed dostępem żuźla.

2.4.4.2. Pobieranie próbek. Próbkę ciekłej stali pobrać ożuzłowaną łyżką i uspokoić jak w 2.3.3. Zdecydowanym ruchem pionowo z góry wprowadzić koniec rurki kwarcowej do ciekłej stali w łyżce na głębokość około 25 mm i nacisnąć spust pistoletu.

Po upływie 1-2 s zmienić położenie rurki na prawie poziome i wyjąć jej koniec z kąpielii. Odciąć kombinerkami rurkę kwarcową z próbką tuż przy pistolecie nad naczyniem z wodą, tak, aby próbka wpadła do niego. Natychmiast rozbić otulinę kwarcową na próbce i umieścić próbkę w termosie z mieszaniną zamrażającą. Długość zasysanej próbki powinna wynosić min 150 mm. Czas wykonania powyższych czynności nie powinien przekraczać 15 s od momentu napełnienia łyżki stalą. Do zasysania próbek do otwartych rurek kwarcowych dopuszcza się również używanie ręcznej pompki tłokowej. Najlepiej do tego celu nadaje się pompka do pompowania piłek. Z pompki takiej należy usunąć zawór zwrotny. Króciec pompki łączy się z rurką kwarcową za pomocą odcinka węża gumowego. Pobieranie przeprowadza się w identyczny sposób jak za pomocą pistoletu.

2.5. Przechowywanie próbek. Przechowywanie próbek w termosie nie powinno trwać dłużej niż 48 godz. w przypadku próbek o średnicy 12 mm i nie dłużej niż 18 godz. w przypadku próbek o mniejszych średnicach. Raz w ciągu doby należy uzupełniać zawartość stałego CO₂ w mieszaninie chłodzącej.

3. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO ANALIZY

3.1. Przyrządy i materiały

- a/ Szlifierka z tarczą elektrokorundową nr 80N
- b/ Imadło ślusarskie
- c/ Nożyce mechaniczne
- d/ Młotek o masie około 1,5 kg
- e/ Aceton cz.d.a.
- f/ Czterochlorek węgla cz.d.a.

3.2. Wstępne przygotowanie próbek. Wyjąć próbkę magnesem z próbówki miedzianej umieszczonej w mieszaninie zamrażającej i oszlifować jej powierzchnię za pomocą elektrokorundowej tarczy szlifierskiej Nr 80N, całkowicie usuwając zgorzelinę. W czasie szlifowania temperatura próbki, nie powinna przekraczać około 0°C. Wskaźnikiem ogrzania się próbki jest znikanie szronu z jej powierzchni. Próbkę ogrzaną należy umieścić na 15 min. w mieszaninie zamrażającej. W tym czasie można szlifować następną próbkę. W przypadku próbek pobranych metodą zasysania mających błyszczące metaliczne powierzchnie szlifowanie można pominąć. Zamrożoną próbkę o czystej pozbawionej zgorzeliny powierzchni należy umieścić w imadle i uderzeniami młotka połączyć na odcinki do analizy. Długość odcinków do analizy powinna wynosić 15-20 mm w przypadku próbek o średnicy 12 mm przeznaczonych do oznaczania zawartości wodoru dyfuzyjnego lub być zgodna z zaleceniami producenta aparatury używanej do oznaczania całkowitej zawartości wodoru.

Do oznaczeń należy pozostawić 3 odcinki środkowe, skrajne odcinki próbki należy odrzucić. Należy również odrzucić próbki, które wykazały wady na przełomie.

Szczególnie dokładnie należy kontrolować przełomy próbek przeznaczonych do oznaczania całkowitej zawartości wodoru. Zaleca się w tym celu używanie lupy nadającej min. 5-krotne powiększenie. Próbki ze stali niehartujących się należy pociąć na odcinki do analizy za pomocą nożyc.

Czas łamania lub przecinania próbki nie powinien przekraczać 2 min. Tak przygotowane 3 odcinki umieścić w jednej próbówce miedzianej statywu w termosie.

3.4. Przygotowanie odcinków próbek przed oznaczeniem. Wyjąć odcinek próbki magnesem z próbówki miedzianej umieszczonej w mieszaninie zamrażającej i umieścić na 3 min. w naczyniu z acetonem. Następnie przenieść go pincetą do naczynia z czterochlorkiem węgla i pozostawić na 3 min. Wymyć odcinek próbki poruszając pincetą w naczyniu z czterochlorkiem węgla następnie płukać próbkę w drugim naczyniu z czterochlorkiem węgla, wyjąć i osuszyć w strumieniu czystego suchego powietrza. Wymyty i osuszony odcinek próbki należy zważyć z dokładnością zależną od średnicy. Próbki o średnicy 12 mm wystarczy ważyć z dokładnością do 0,1 g, próbki

o mniejszych średnicach ważyć z dokładnością do 0,01 g. Czas przygotowania przed oznaczeniem nie powinien przekraczać 10 min.

Wymytego odcinka próbki nie wolno dotykać palcami.

4. OZNACZANIE WODORU

4.1. Oznaczanie zawartości wodoru dyfuzyjnego

4.1.1. Zasada oznaczania. Dyfuzyjna próżniowa ekstrakcja wodoru z litej próbki w temperaturze od 600 do 1000°C w czasie od 15-45 min. w zależności od gatunku stali i średnicy próbki, przy ciągłym odprowadzaniu wyekstrahowanego gazu do układu pomiarowego. Oznaczanie zawartości wodoru w wyekstrahowanej mieszaninie gazów za pomocą chromatografu gazowego, przy użyciu argonu jako gazu nośnego, kolumny chromatograficznej wypełnionej węglem aktywnym i detektora cieplno-przewodnościowego.

4.1.2. Aparatura do oznaczania zawartości wodoru dyfuzyjnego.

Schemat aparatury do oznaczania zawartości wodoru dyfuzyjnego przedstawia rys. 4.

Część szklana aparatury jest zamontowana na metalowej obudowie, wewnątrz której znajduje się część elektryczna nie uwidocznioma na schemacie.

4.1.3. Materiały

a/ Argon spawalniczy sprężony 99,98 % wg BN-69/6017-09

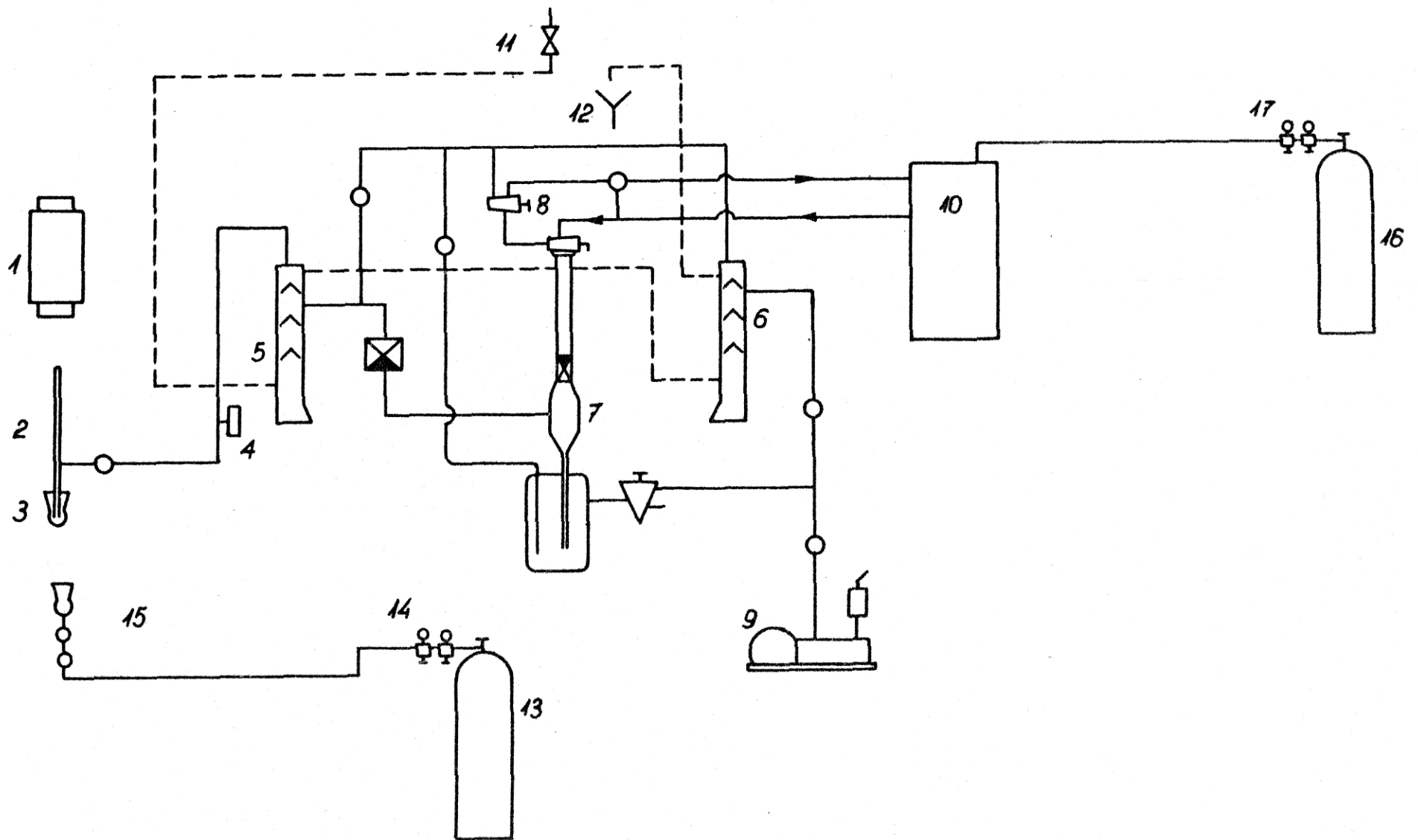
b/ Wodór 99,5 % gat. I wg PN-61/C-84908

4.1.4. Wykonanie oznaczenia

4.1.4.1. Ekstrakcja wodoru. Wprowadzić przygotowany odcinek próbki do końca rury ekstrakcyjnej i założyć kołpak. Połączyć rurę ekstrakcyjną z aparaturą i wypompować powietrze. Rura jest opróżniona, gdy w czasie pomiaru ciśnienia ślepe ramię miernika Mac Leoda całkowicie wypełnia się rtęcią.

Po uzyskaniu próżni w rurze ekstrakcyjnej należy odciąć próżnię waczną i ogrzać próbkę do temperatury około 300°C przez częściowe nasunięcie pieca i wytrzymać ją w tej temperaturze w ciągu około 8 min. zbierając wydzielające się gazy w rurce pomiarowej pompy Toeplera. Następnie nasunąć piec tak, aby próbka znalazła się w strefie o temperaturze przyjętej dla ekstrakcji i przepompowywać wydzielające się gazy do rurki pomiarowej. Po okresie intensywnego wydzielania się gazów, trwającym w przypadku próbek o średnicy 12 mm około 15 min. pompowanie można przerwać, pozostawiając górny zbiornik pompy Toeplera połączony z przewodem tłoczącym pompy dyfuzyjnej. Po upływie założonego czasu ekstrakcji zeunąć piec z rury ekstrakcyjnej i przepompowywać pozostałą ilość wydzielonego gazu do rurki pomiarowej.

Dla próbek o średnicy 12 mm ze stali węglowych o zawartości węgla do 0,3 % zaleca się temperaturę ekstrakcji 650°C i czas ekstrakcji 30 min. Dla próbek o średnicy 12 mm ze stali o wyższej zawartości węgla oraz niskostopowych zaleca się temperaturę ekstrakcji 850°C i czas 30 min., a dla stali średnio i wysokostopowych temperaturę 1000°C i czas ekstrakcji 45 min. W przypadku analiz mniej odpowiedzialnych dopuszcza się stosowanie próbek o mniejszej średnicy. W przypadku próbek o średnicy 6 mm czas ekstrakcji właściwej można skrócić do 15 min.



Rys.4 Schemat aparatury do oznaczania wodoru

- 1 - Piec Marsa przesuwany na szynach, zaopatrzony w termoregulator i termoelement PtRh-Pt
- 2 - Rura kwarcowa \varnothing 20 mm, długości 250 mm, zatopiona na końcu, osadzona na szlifie uszczelnionym piceiną
- 3 - Kołpak osadzony na kołnierzu
- 4 - Obrotowy próżniomierz Mac Leoda
- 5 i 6 - Trójstopniowe rtęciowe pompy dyfuzyjne
- 7 - Sterowana ręcznie lub automatycznie pompa Toeplera z rurką pomiarową i rurką manometryczną
- 8 - Dozownik chromatografu
- 9 - Olejowa rotacyjna pompa próżniowa zaopatrzona w pochłaniacz par rtęci
- 10 - Chromatograf gazowy dowolnego typu z detektorem ciepłoprzewodnościowym i wyprowadzeniami do podłączenia zewnętrznego dozownika. Zaleca się typ chromatografu ICSO-172B. Chromatograf powinien posiadać możliwość zamontowania kolumny o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 5 mm
Kolumnę należy wypełnić węglem aktywnym o granulacji 0,3 - 0,7 mm przy czym rozrzut wymiarów ziaren nie powinien przekraczać \pm 0,1 mm. Przed napełnieniem kolumny węgiel należy suszyć w ciągu 4 godz. przy temperaturze 150°C. Kolumny napełniać bezpośrednio po wyjęciu węgla z suszarki. W czasie napełniania kolumny należy uderzać prętem w jej ścianki, aby wypełnienie ułożyło się równomiernie. Gdy wypełnienie przestanie osiadać, należy zabezpieczyć końce kolumny zwitkami z azbestu. Tak przygotowaną kolumnę wmontować do chromatografu gazowego i przepuszczać gaz nośny w ciągu 24 godz., aby wypełnienie kolumny nasyciło się wilgocią do stanu równowagi z wilgocią zawartą w gazie nośnym
- 11 - Zawór wody chłodzącej pompy dyfuzyjne
- 12 - Odpływ wody chłodzącej pompy dyfuzyjne
- 13 - Butla z wodorem do wzorcowania
- 14 - Reduktor do wodoru
- 15 - Dozownik wodoru do wzorcowania
- 16 - Butla z argonem
- 17 - Reduktor do argonu

4.1.4.2. Analiza wyekstrahowanego gazu. Opróżnić dozownik chromatografu, odciąć go od próżni wstępnej i wpuścić do niego odmierzoną część gazu wyekstrahowanego, ustawiając poziom rtęci w rurce pomiarowej na kresce 10 cm³. Połączyć dozownik z przewodem doprowadzającym gaz nośny i po wyrównaniu ciśnień włączyć dozownik w obieg gazu nośnego. Dla normalnych zawartości

wodoru czułość rejestratora chromatografu powinna być w ten sposób wyregulowana, aby pik wodoru odpowiadający 1 cm^3 zajmował prawie całą skalę rejestratora.

Po otrzymaniu chromatografu zmierzyć na nim wysokość pików wodorowych. Przy małych zawartościach wodoru stosować większe czułości rejestratora, takie aby wysokość pików na chromatogramie nie była niższa niż 50 mm. Można się też posługiwać elektronicznym integratorem dającym bezpośredni odczyt ilości wodoru.

4.1.4.3. Wzorcowanie aparatury. W celu wzorcowania aparatury zamiast kołpaka nasadzić dozownik wodoru połączony poprzez zawór redukcyjny z butlą zawierającą wodór do wzorcowania. Dokładnie przedmuchać wodorem zawór redukcyjny i dozownik. Odciąć rurę kwarcową od atmosfery i opróżnić jak przy analizie próbki. Wpuścić do aparatury jedną odmierzoną dozownikiem porcję wodoru wzorcowego i przepompować do rurki pomiarowej. Doprowadzić poziom rtęci w rurce manometrycznej do kreski. Odczytać na rurce pomiarowej ciśnienie oraz objętość wodoru, a temperaturę na termometrze umieszczonym obok rurki pomiarowej. Ilość wodoru w rurce obliczyć wg wzoru

$$V_0 = 0,2694 \cdot \frac{pV}{T} \cdot \frac{a}{100} \quad /1/$$

gdzie:

- V_0 - objętość wodoru w warunkach normalnych w cm^3
- p - ciśnienie w [hPa]
- V - objętość w cm^3
- T - temperatura w K
- a - zawartość czystego wodoru w gazie wzorcowym w % objętościowych

Dalej postępować jak przy analizie wyekstrahowanego gazu. Po otrzymaniu pików wodorowych przełączyć czułość rejestratora na maksymalną. Wystąpienie następnego pików odpowiadającego mieszaninie azotu i tlenu świadczy o niedostatecznym przedmuchiowaniu dozownika. W takim przypadku należy operację tę powtórzyć i wprowadzić do aparatury świeżą porcję wodoru wzorcowego. Po analizie pierwszej porcji wodoru wzorcowego wpuścić do aparatury następną porcję i część przepompować do rurki pomiarowej.

Zmierzyć ilość wodoru w rurce pomiarowej i po otrzymaniu chromatogramu wyznaczyć następny punkt krzywej wzorcowej. Krzywą wzorcową wykreślić wyznaczając wysokości pików odpowiadające 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 i $1,0 \text{ cm}^3$ wodoru. Każdy punkt krzywej wzorcowej wyznaczyć na podstawie min. trzech pików.

W opisie krzywej wzorcowej należy uwzględnić następujące parametry:

- a/ Prąd mostka detektora chromatografu w mA
- b/ Wymiary i wypełnienie kolumny chromatografu
- c/ Natężenie przepływu gazu nośnego w cm^3/min .
- d/ Czułość rejestratora chromatografu w A/mm
- e/ Temperaturę pomieszczenia w $^{\circ}\text{C}$
- f/ Temperaturę termostatu chromatografu w $^{\circ}\text{C}$ jeżeli istnieje możliwość jej regulacji.

W przypadku posługiwania się elektronicznym integratorem, wyregulować go w ten sposób, aby odczyt był zgodny z ilością wprowadzonego wodoru dla około $0,3 \text{ cm}^3$ oraz wyznaczyć granicę proporcjonalności wskazań i poprawki dla ilości wodoru przekraczających tę granicę.

W razie pracy ciągłej powtarzać wyznaczanie krzywej wzorcowej raz na miesiąc, a codziennie sprawdzać jeden punkt na krzywej wzorcowej w górnym jej zakresie. W przypadku znacznego pogorszenia się rozdzielu składników mieszaniny gazowej wymienić wypełnienie kolumny. Optymalne wartości pozostałych parametrów wpływających na dokładność wyników oznaczania wodoru w mieszaninie gazów w danym zakresie zawartości, należy ustalić indywidualnie dla każdego typu chromatografu. Dotyczy to następujących parametrów:

- uziarnienia węgla aktywnego,
- szybkości przepływu argonu,
- temperatury termostatu,
- natężenia prądu mostka detektora,
- czułości rejestratora.

Wzorcowanie chromatografu i oznaczanie wodoru w gazie wyekstrahowanym z próbki należy wykonywać przy tych samych ustalonych wartościach parametrów. Szczegółowe dane dotyczące sposobu doboru parametrów analizy chromatograficznej są ujęte w przepisach obsługi chromatografów gazowych.

4.1.5. Obliczanie wyników.

a/ Zawartość wodoru $/X/$ w cm^3 na 100 g próbki w warunkach normalnych obliczyć wg wzoru:

$$X = \frac{V_0 \cdot 100}{m} \quad /2/$$

w którym:

- V_0 - ilość wodoru w warunkach normalnych odczytana z wykresu wzorcowego lub bezpośrednio na wskaźniku integratora, cm^3
- m - masa próbki w gramach, lub

b/ Zawartość wodoru $/X'/$ w procentach wagowych obliczyć wg wzoru:

$$X' = \frac{V_0 \cdot 0,008987}{m} \quad /3/$$

Przy pracy z chromatografem nie posiadającym termostatu, gdy temperatura pomieszczenia różni się od temperatury, przy której wyznaczono krzywą wzorcową, wynik analizy można wyznaczyć na podstawie dwóch punktów krzywej metodą interpolacji liniowej. W tym celu po otrzymaniu chromatogramu badanej próbki, nie zmieniając regulacji aparatury, należy wyznaczyć dwa punkty krzywej wzorcowej leżące o $0,1 \text{ cm}^3$ powyżej i poniżej wyniku przybliżonego, odczytanego z posiadanej krzywej wzorcowej dla temperatury różniącej się od aktualnej.

Wynik końcowy obliczyć wg wzoru

$$V_0 = \frac{V_2 - V_1}{h_2 - h_1} /h_x - h_1/ + V_1 \quad /4/$$

w którym:

- V_0 - ilość wodoru w cm^3 w warunkach normalnych
- V_2 i V_1 - większa i mniejsza ilość wodoru wzorcowego w cm^3 w warunkach normalnych, użyte do wzorcowania

h_2 i h_1 - odpowiadające im wysokości pików w mm
 h_x - wysokość pików wodorowego próbki badanej w mm

Otrzymaną wartość V_0 należy podstawić do wzoru na X /2/ lub X' /3/. W przypadku wystąpienia chwilowych zaburzeń w pracy chromatografu w trakcie analizy gazów wyekstrahowanych z próbki, analizę należy powtórzyć dozując następną porcję z gazu pozostałego w rurce pomiarowej.

Wynik należy wtedy pomnożyć przez współczynnik B obliczony ze wzoru

$$B = \frac{b + c}{b} \quad /5/$$

w którym: b - pojemność dozownika
 c - pojemność rurki pomiarowej - 10 cm^3

4.1.6. Ślepa próba. Jeżeli kwarcowa rura ekstrakcyjna jest czysta wartość ślepej próby nie przekracza $0,02 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g} / 0,000002 \%$ przy założeniu, że próbka ma masę 15 g . Przy obliczaniu końcowego wyniku oznaczania można tę wartość pominąć.

W przypadku otrzymywania wyższych wartości ślepej próby, rurę kwarcową należy odmontować i oczyścić wytrawiając najpierw rozcieńczonym /1+10/ kwasem fluorowodorowym, potem mieszaniną chromową.

Po ponownym zamontowaniu do aparatury i osiągnięciu próżni, wyżarzyć pustą rurę w ciągu około 10 min . w temperaturze 1000°C i powtórzyć ślepa próbę.

Powstający w rurze czarny osad wysublimowanego metalu należy w przypadku pracy ciągłej usuwać co 24 godz . podaną wyżej metodą i kontrolować wartość ślepej próby.

4.1.7. Wynik końcowy. Jako wynik końcowy oznaczania wodoru dyfuzyjnego przyjęć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń, jeżeli nie różnią się one między sobą więcej niż o $0,2 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ dla zawartości w zakresie od $0,5 - 3 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ oraz o $0,3 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ dla zawartości powyżej $3 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$.

4.2. Oznaczanie całkowitej zawartości wodoru

4.2.1. Zasada oznaczania. Ekstrakcja wodoru z próbki stopionej w tyglu grafitowym jednorazowego użycia, przy temperaturze powyżej 1600°C w próżni lub strumieniu gazu nośnego oraz oznaczania zawartości wodoru w wyekstrahowanym gazie za pomocą dowolnego analizatora handlowego.

4.2.2. Aparatura do oznaczania całkowitej zawartości wodoru.

Dopuszcza się jedynie wykorzystywanie tych urządzeń handlowych, w których masa analizowanej próbki jest nie mniejsza niż 5 g , a średnica próbki nie mniejsza niż 6 mm . Mogą to być np. aparaty firm: Leco RH-1E lub RH-2, Balzers EAH - 202, Ströhlein model H-mat 250 lub Adamel Lhomargy model ITHAC 01 itp.

Potrzebne materiały pomocnicze oraz sposób obsługi urządzeń podają instrukcje firmowe.

4.2.3. Wzorcowanie aparatury. Aparaturę należy wzorcować co $4-8 \text{ godz}$. przy użyciu gazu wzorcowego lub firmowych próbek wzorcowych w zależności od stabilności napięcia w sieci i temperatury pomieszczenia.

4.2.4. Wynik oznaczenia uzyskuje się jako odczyt na wskaźniku cyfrowym po wprowadzeniu do aparatury informacji o masie próbki.

4.2.5. Wynik końcowy oznaczenia całkowitej zawartości wodoru przyjęć średnią arytmetyczną min. trzech równoległych oznaczeń, których rozstęp nie przekracza $0,5 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ /0,00004 %/.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-78/0602-05

1. Instytucja opracowująca normę - BON IMŻ Gliwice, ul. K.Miarki 12/14

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-70/0602-05

a/ Obok próbek o podstawowej średnicy 12 mm dopuszczono pobieranie próbek o zmniejszonych średnicach do 6 mm.

b/ Ustalono minimalną masę próbki 5 g.

c/ Obok metody odlewania próbek wprowadzono zasycanie próbek do szklanych rurek próżniowych lub otwartych rurek kwarcowych.

d/ Wprowadzono oznaczanie całkowitej zawartości wodoru za pomocą szybkich analizatorów handlowych działających na zasadzie stopienia próbek.

3. Normy związane

BN-72/0602-23 Pobieranie i przygotowanie próbek do oznaczania metodą ekstrakcji całkowitej zawartości tlenu i azotu w ciekłej stali.

BN-69/6017-09 Gazy szlachetne. Argon spawalniczy sprężony.

PN-71/C-84908 Wodór techniczny sprężony.

4. Autor projektu normy - mgr inż. Piotr Porański, doc. mgr inż. E.Wrzesińska