

MATERIAŁY DO SPAWANIA I LUTOWANIA	NORMA BRANŻOWA	BN-64 4130-01
	Oznaczanie całkowitej zawartości wodoru w stopiwie stalowych elektrod z otuliną kwaśną, rutyłową lub zasadową	
		Grupa katalogowa III 05

1. WSTĘP

Przedmiotem normy jest oznaczanie całkowitej zawartości wodoru w stopiwie stalowych elektrod do spawania z otuliną kwaśną, rutyłową lub zasadową jako sumy zawartości wodoru rozpuszczonego i molekularnego.

2. OZNACZANIE WODURU ROZPUSZCZONEGO W STOPIWIE

2.1. Zasada oznaczania. Z próbki stopiwa naniesionego na płytkę ze stali niskowęglowej (rys. 5) wydziela się w temperaturze 50°C wodór, który następnie mierzy się w biurecie gazowej, przelicza na warunki normalne i na 100 g stopiwa. W jednakowych warunkach wykonuje się trzy oznaczenia wodoru rozpuszczonego. Za wynik przyjmuje się średnią z trzech oznaczeń.

2.2. Aparatura i przyrządy

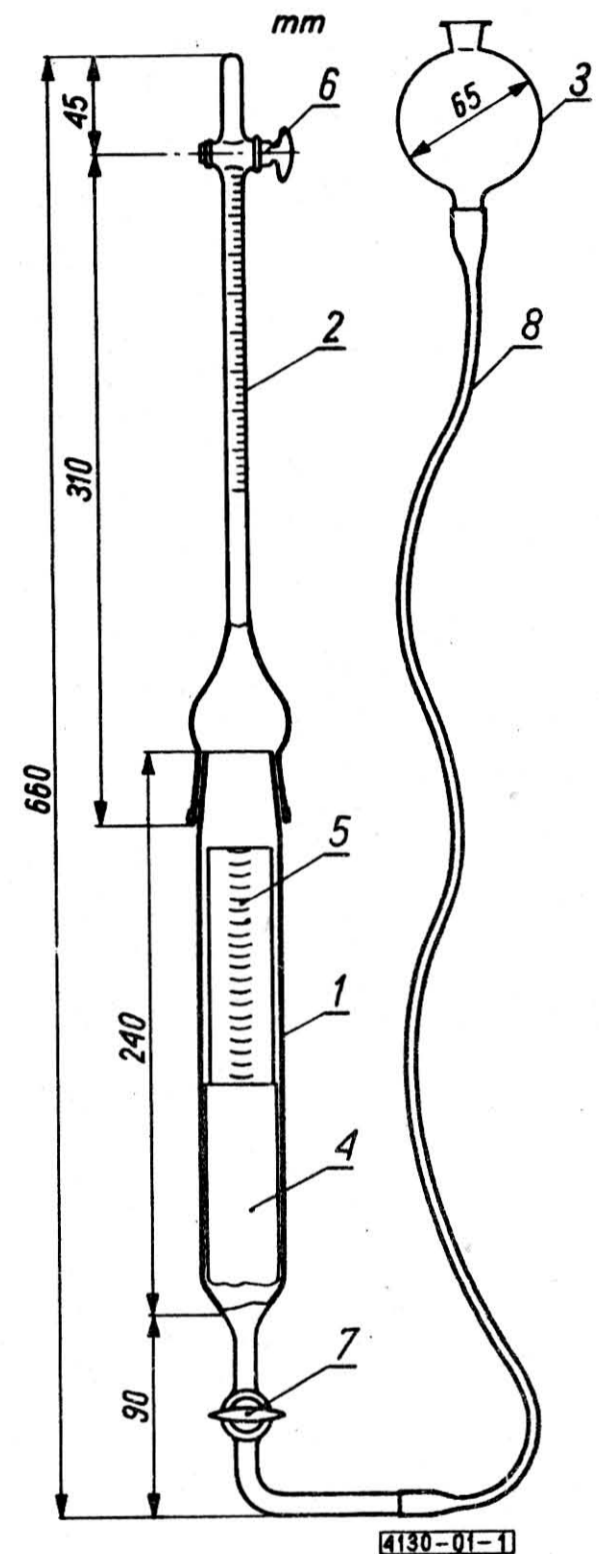
2.2.1. Aparatura do oznaczania wodoru rozpuszczonego składa się z następujących części:

a) Trzy przyrządy szklane do oznaczania wodoru rozpuszczonego (rys. 1) składające się z:

- walcowatego naczynia szklanego 1 przechodzącego w dolnej części w rurkę zgiętą pod kątem prostym i zaopatrzoną dolnym kurkiem jednodrożnym 7, w górnej części naczynie to ma stożkowy szlif;

- biurety gazowej 2 o pojemności około 12 ml, o działce elementarnej $\frac{1}{10}$ ml, zakończonej w górnej części górnym kurkiem jednodrożnym 6, a w dolnej szlifem stożkowym dopasowanym do szlifowania naczynia walcowatego,

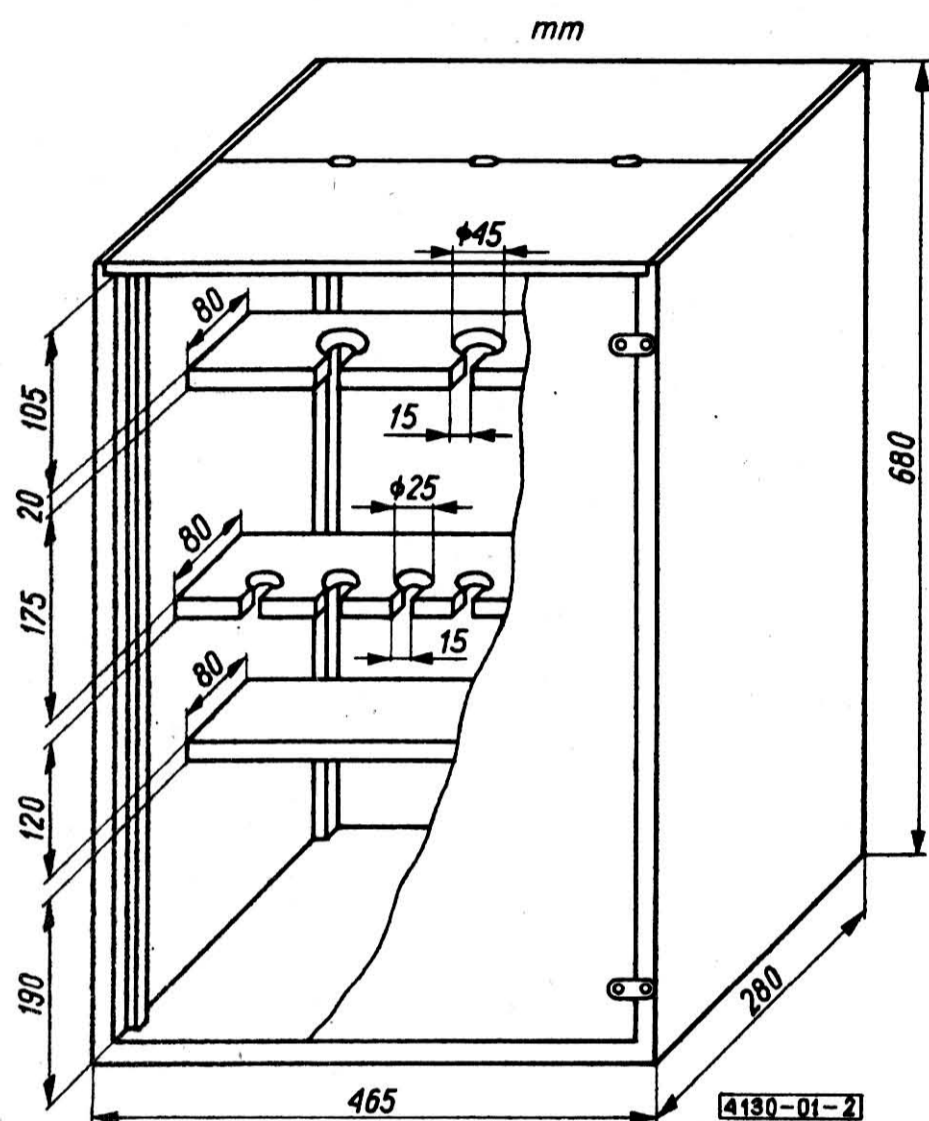
- naczynka równoważące 3, napełnionego 50-procentowym roztworem gliceryny, połączonego węzłem gumowym 8 z naczyniem walcowatym 1.



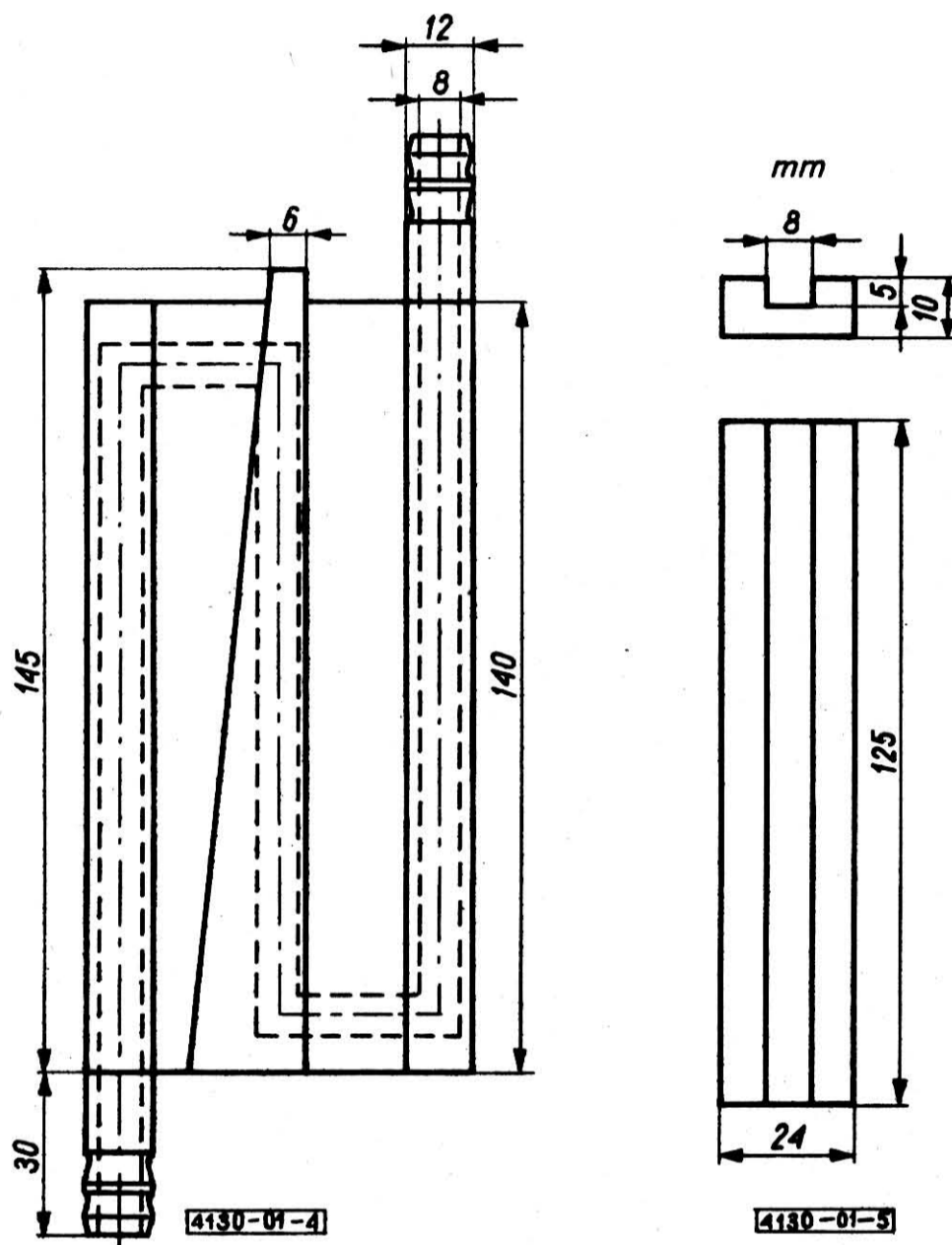
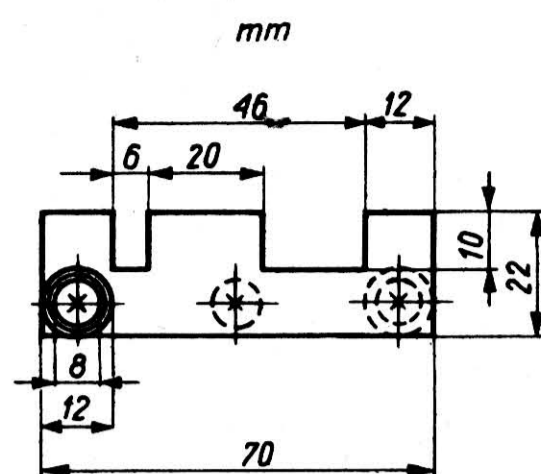
Rys. 1. Przyrząd do oznaczania wodoru rozpuszczonego
1 - walcowate naczynie szklane ze szlifem, 2 - biureta gazowa ze szlifem, 3 - naczynko równoważące napełnione 50-procentowym roztworem gliceryny, 4 - poduszka gumowa, 5 - próbka, 6 - górny kurki jednodrożny, 7 - dolny kurki jednodrożny, 8 - węzeł gumowy

Instytut Spawalnictwa
Ustanowiona przez Ministra Przemysłu Ciężkiego dnia 18 grudnia 1964 r.
jako norma obowiązująca w zakresie projektowania i produkcji od dnia 9 grudnia 1966 r.
(Mon. Pol. nr 67/1966 poz. 323)

b) Termostat 3-miejscowy lub n X 3-miejscowy. Termostat powinien utrzymywać stałą temperaturę 50°C z dokładnością $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Przedstawiony na rys. 2 termostat jest wykonany ze sklejk, przy czym elementem grzejnym jest nagrzewacz żarówkowy (rys. 3) zasilany z sieci poprzez układ sterujący składający się z termometru kontaktowego i stycznika.

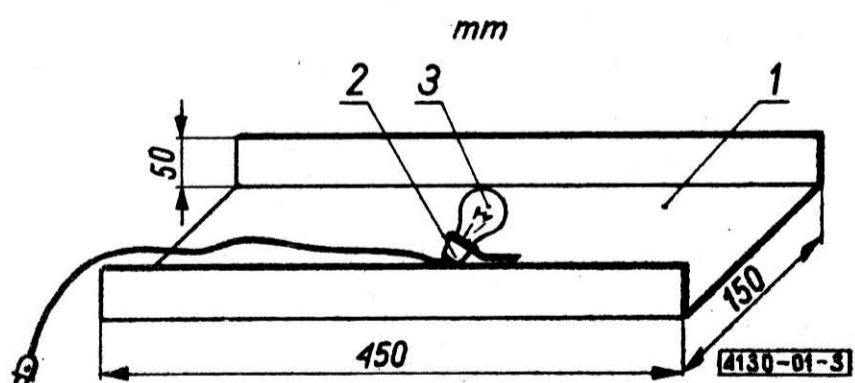


Rys. 2. Termostat 3-miejscowy



Rys. 4. Podstawa miedziana z klinami chłodzona wodą

Rys. 5. Płytkę ze stali niskowęglowej z rowkiem



Rys. 3. Nagrzewacz żarówkowy do termostatu

1 - korytko z blachy ocynkowanej, 2 - oprawka do żarówki, 3 - żarówka 60 W

2.2.2. Pozostałe przyrządy

a) Podstawa miedziana z klinami chłodzona wodą (rys. 4).

b) Trzy płytki ze stali niskowęglowej z rowkiem (rys. 5).

c) Naczynie otwarte (wiadro) o pojemności 10 l napełnione wodą.

d) Młotek spawalniczy.

2.3. Przygotowanie próbki stopiwa do oznaczania wodoru rozpuszczonego. Na podstawie miedzianej chłodzonej wodą (rys. 4) zamocowuje się za pomocą klinów miedzianych i młotka zważoną na wadze technicznej płytkę ze stali niskowęglowej z rowkiem (rys. 5), po czym napawając badaną elektrodą, prądem stałym o natężeniu i biegunowości, jak podano w tabl. 1, wypełnia się jedną warstwą (ścięgłem) stopiwa rowek zamocowanej płytki ze stali niskowęglowej.

Tablica 1. Natężenie prądu spawania

Rodzaj otuliny	Średnica elektrody, mm				Biegun elektrody
	2,50	3,25	4,00	5,00	
	natężenie prądu, A				
kwaśna	80	120	180	200	-
rutylowa	80	120	170	200	-
zasadowa	80	120	160	190	+

Natychmiast po zakończeniu napawania płytkę ze stali niskowęglowej z napawanym stopiwem i podstawką miedzianą zanurza się na 5 s w naczyniu (wiadrze) napełnionym wodą wodociągową, po czym szybko wyjmie się ją z wody, energicznie odbija młotkiem spawalniczym żużel, czyści szczotką drucianą napoinę z resztek żużla, płucze przez zanurzenie w wodzie, po czym stalową próbkę z napoینą zdejmie się z podstawki miedzianej, przemywa alkoholem denaturowanym i suszy bibułą lub ręcznikiem. Tak otrzymana płytka ze stopiwem jest próbką do oznaczania wodoru rozpuszczonego.

2.4. Wykonanie oznaczania. Próbkę przygotowaną wg 2.3 natychmiast po wykonaniu przenosi się do walcowatego naczynia 1 przyrządu (rys. 1), wypełnionego roztworem gliceryny w alkoholu propylowym. Czas, jaki upływa od zakończenia napawania stopiwa do umieszczenia próbki w naczyniu, nie powinien przekroczyć 30÷40 s. Na szlif walcowatego naczynia, nasmarowany smarem próżniowym, nakłada się szlif biurety gazowej z otwartym górnym kurkiem jednodrożnym 6, następnie otwiera się dolny kurek jednodrożny 7 i jednocześnie podnosi się na wysokość około 10 cm ponad kurek 6 naczynko równoważące 3 napełnione 50-procentowym roztworem gliceryny w alkoholu propylowym. W tych warunkach roztwór gliceryny wypełni resztę objętości walcowatego naczynia 1 i całą biuretę 2. Gdy roztwór ukaże się w rurce ponad kurkiem 6 na wysokości około 2 cm, kurek ten należy zamknąć i przyrząd do oznaczania wodoru rozpuszczonego przenieść do termostatu. Po osiągnięciu temperatury $50 \pm 2^\circ\text{C}$ przyrząd do oznaczania wodoru pozostaje w termostacie przez 48 godz. Po upływie tego czasu przyrząd do oznaczania wodoru wyjmie się z termostatu, a osadzone ewentualnie drobne banieczki na ścianach biurety zbiera się, przychyłając go odpowiednio w jedną i drugą stronę przy zamkniętym dolnym kurku 7. Gdy wszystkie mikrobanieczki wodoru zostaną oderwane od ścianek, otwiera się ponownie dolny kurek 7, a przyrząd ponownie wstawia się do otwartego i nienagrzanego termostatu. Po wyrównaniu się temperatury przyrządu z otoczeniem odczytuje się objętość V wydzielonego wodoru w chwili, gdy wysokość menisku roztworu w naczynku równoważącym 3 zrówna się z poziomem cieczy w biurecie 2. Jednocześnie odczytuje się temperaturę otoczenia t i ciśnienie barometryczne p_b .

Następnie otwierając kurek 6 i obniżając odpowiednio naczynko równoważące 3 opróżnia się biuretę i część naczynia walcowatego 1. Po zdjęciu biurety

ze szlifu wyjmie się pincetą próbkę 5, przemywa się ją bardzo dokładnie pod wodą bieżącą, a następnie w alkoholu, po czym suszy strumieniem ciepłego powietrza, a po ostygnięciu próbki do temperatury otoczenia waży się ją na wadze technicznej z dokładnością do 0,01 g.

Masa nałożonego na płytkę stopiwa (a) wyniesie

$$a = m - n$$

gdzie:

m - masa płytki ze stali niskowęglowej (rys. 5) przed nałożeniem stopiwa,

n - masa próbki (płytkę + nałożone stopiwo).

2.5. Obliczanie wyników. Objętość wodoru rozpuszczonego w temperaturze 0°C przy ciśnieniu 760 mmHg ($V_{H_2^d}$) oblicza się w mililitrach na 100 g stopiwa wg wzoru

$$V_{H_2^d} = 0,3592 \frac{V \cdot p_b \cdot 100}{T \cdot a} \quad (1)$$

gdzie:

V - objętość wodoru zmierzona w biurecie, ml,

p_b - ciśnienie barometryczne, mm Hg,

T - temperatura, K ($273 + t$),

a - masa nałożonego stopiwa na płytkę, g.

Za wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń.

Przykład obliczenia. Dane:

masa płytki do napawania	183,21 g
masa próbki (płytkę + naniesione stopiwo)	202,44 g
masa naniesionego stopiwa	19,23 g

zmierzona objętość wodoru w biurecie $V = 2,3$ ml

temperatura otoczenia $t = 22^\circ\text{C}$ (295 K)

ciśnienie barometryczne $p_b = 732$ mm Hg

Podstawiając powyższe dane do wzoru (1) otrzymuje się:

$$V_{H_2^d} = 0,3592 \frac{2,3 \cdot 732 \cdot 100}{295 \cdot 19,23} = 10,6 \text{ ml } H_2/100 \text{ g stopiwa}$$

2.6. Dokładność oznaczania. Oznaczanie można uważać tylko wówczas za prawidłowe, jeżeli różnica pomiędzy otrzymanym wynikiem a średnią z trzech oznaczeń nie przekroczy dopuszczalnej wartości, jak podano w tabl. 2.

Tablica 2. Dopuszczalne różnice między wynikami w zależności od zawartości wodoru rozpuszczonego w stopiwie

Zawartość wodoru w stopiwie ml/100 g	Dopuszczalna różnica pomiędzy wynikami a średnią z 3 oznaczeń
do 5	0,5
5,1 ÷ 10	1,0
10,1 ÷ 15	1,5
15,1 ÷ 20	2,5
20,1 ÷ 25	3,0
25,1 ÷ 30	4,0
30,1 ÷ 40	5,0

3. OZNACZANIE WODORU MOLEKULARNEGO

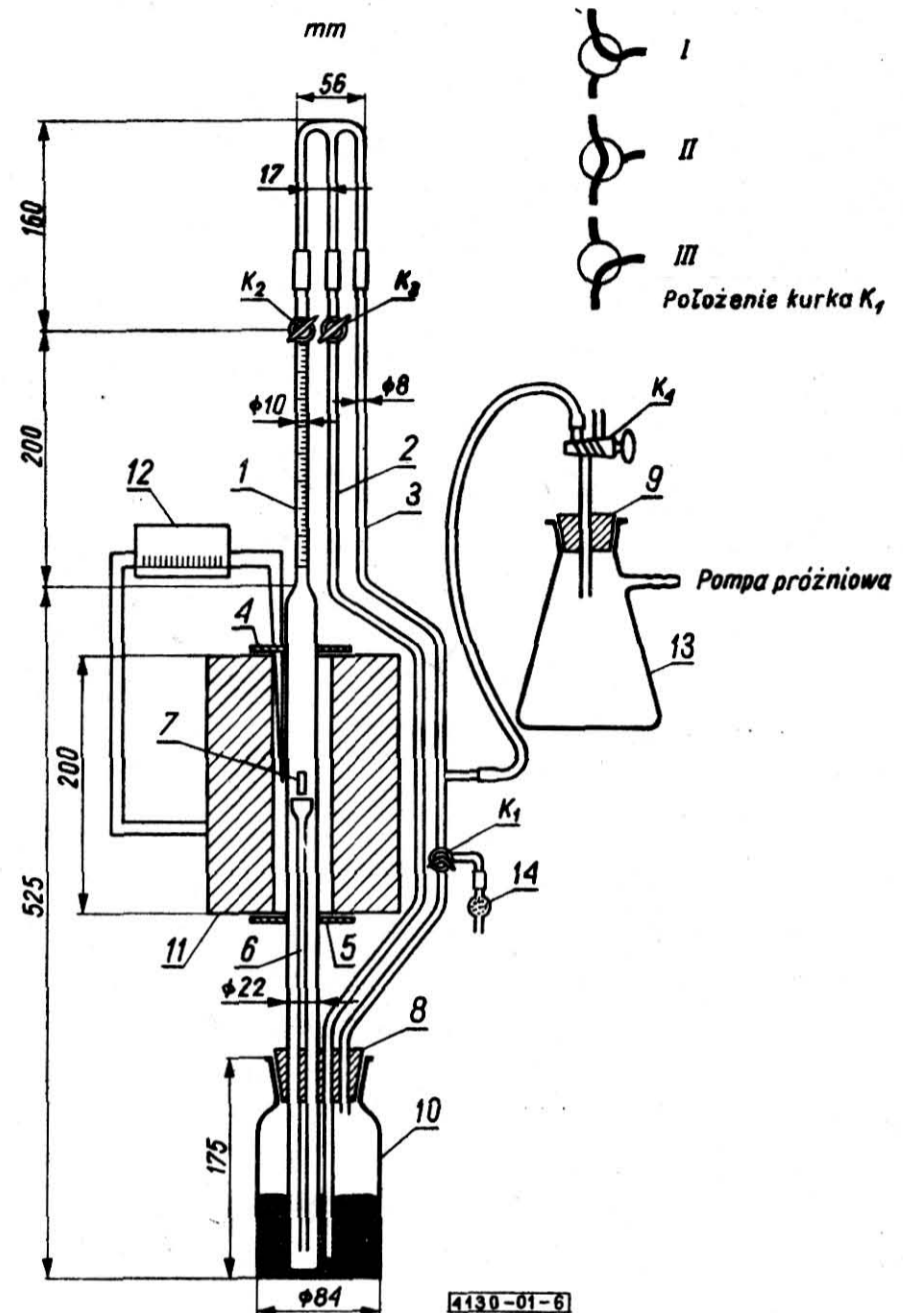
3.1. Zasada oznaczania. Z próbki, z której wydzielono uprzednio wodór rozpuszczony w sposób opisany w 2.1 pobiera się próbkę do oznaczania wodoru molekularnego. Z próbki tej wydziela się wodór przez ekstrakcję w próżni i temperaturze 600°C metodą uproszczoną, posługując się aparaturą opisaną w 3.2.

3.2. Aparatura do oznaczania wodoru molekularnego. Do oznaczania wodoru molekularnego w stopiwie używa się uproszczonej aparatury przedstawionej schematycznie na rys. 6. Główną częścią aparatury jest rura ekstrakcyjna 1 wykonana ze szkła trudnotopliwego (kwarcowe lub ostatecznie termisil, pîrex itp.), w górnej części zwężona i przechodząca w biuretę gazową zakończoną kurkiem K_2 . Ponad kurkiem K_2 rura ekstrakcyjna połączona jest z rurą 2 i 3 za pomocą łącznika szklanego w kształcie litery m i trzech odcinków węży gumowych. Rura ekstrakcyjna 1 oraz rury 2 i 3 wpuszczone są w korek gumowy 8 zamknięty szczelnie naczynie szklane 10 wykonane z grubościennego szkła, wypełnione do połowy suchą i czystą rtęcią. Rury 1 i 2 kończą się na wysokość około 1 cm ponad dnem naczynia szklanego, podczas gdy rura 3 kończy się 0,5 cm poniżej korka gumowego. Wewnątrz rury ekstrakcyjnej 1 znajduje się pływak 6, wykonany z tego samego gatunku szkła co rura 1, na którym spoczywa próbka 7. Rurę ekstrakcyjną 1 wkłada się do dwudzielnego pieca oporowego 11 włączonego do układu sterującego, za pomocą którego uzyskuje się żadaną temperaturę. Piec jest uszczelniony z dołu i z góry uszczelkami azbestowymi 4 i 5. Rura 2 w górnej części ma kurek jednołzny K_2 . Rura 3 zaopatrzona jest w środkowej części w odgałęzienie, za pomocą którego aparatura za pośrednictwem węży próżniowych i naczynia zabezpieczającego 13, połączona jest z próżniową rotacyjną pompą olejową, pozwalającą na uzyskanie próżni rzędu 0,02 Tr. Poniżej odgałęzienia rura 3 ma kurek trójłzny K_1 pozwalający na połączenie różnych części aparatury z atmosferą. Celem zabezpieczenia aparatury przed nawilgoceniem odgałęzienie kurka K_1 połączono z rurką wypełnioną chlorkiem wapnia (CaCl_2) 14.

3.3. Przygotowanie próbki do oznaczania wodoru molekularnego. Płytkę ze stopiwem, z której uprzednio wydzielono wodór rozpuszczony w sposób opisany w 2.1 po przemyciu i wysuszeniu obrabia się wiórowo. Celem tej obróbki jest zdjęcie warstewki tlenków i wyrównanie powierzchni stopiwa. Następnie ręcznie lub mechanicznie wycina się ze stopiwa prostopadłocian w miejscu jak podano na rys. 7 o wymiarach orientacyjnych $30 \div 40 \times 10 \times 3 \div 6$ mm.

Wymiarów nie można określić dokładnie, ponieważ grubość nałożonego stopiwa (napoiny) zależna jest od rodzaju elektrody.

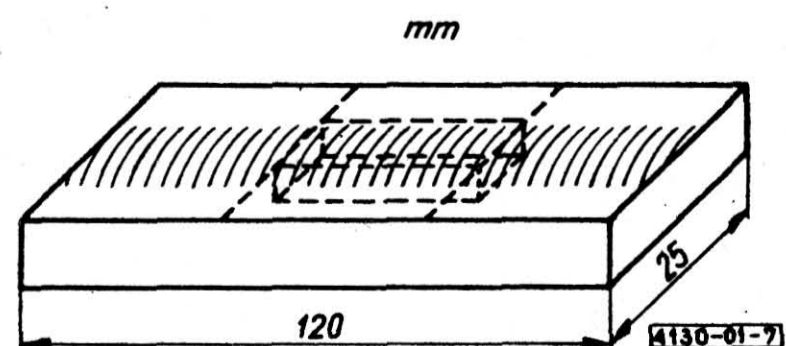
Powierzchnię wyciętego prostopadłocianu z napoینą szlifuje się najpierw na szlifierce, następnie papierami ściernymi do ziarnistości 400. We



Rys. 6. Schemat aparatury do oznaczania wodoru molekularnego

1 - rura ekstrakcyjna z biuretą gazową (szkło termisil), 2 i 3 - rury pomocnicze, 4 i 5 - uszczelki azbestowe, 6 - pływak, 7 - próbka, 8 i 9 - korki gumowe, 10 - naczynie szklane, 11 - dwudzielny piec oporowy, 12 - regulator temperatury, 13 - naczynie zabezpieczające, 14 - rurka wypełniona CaCl_2 , K_1 - kurek trójłzny, K_2 i K_3 - kurki jednołzne, K_4 - kurek dwułzny

wszystkich operacjach, których celem było przygotowanie próbki (cięcie, struganie, szlifowanie itp.), należy pamiętać, aby temperatura metalu nie przekroczyła 50°C oraz, aby do chłodzenia używać jedynie sprężonego powietrza. W żadnym przypadku nie wolno stosować do chłodzenia wody lub oleju.



Rys. 7. Sposób wycinania próbki do oznaczania wodoru molekularnego

3.4. Przygotowanie aparatury. Przed oznaczaniem należy rurę ekstrakcyjną 1 wyżarzyć. W tym celu kurek K_1 ustawia się w pozycji II, kurek K_4 w pozycji jak na rys. 6 i załącza obrotową pompę olejową. Następnie rurę 1 przy otwartych kurkach K_2 i K_3 wstawia się do dwudzielnego pieca II nagrzanego uprzednio do temperatury 600°C , po czym piec zamyka się i wytrzymuje w tej temperaturze przez 30 min. Następnie otwiera się piec, wyjmuje się z niego rurę, chłodzi się ją do temperatury otoczenia, zamyka kurek K_4 i bardzo ostrożnie wpuszcza się powietrze przez rurkę 14 wypełnioną CaCl_2 . W tym celu należy kurek K_1 nastawiać (ostrożnie) na przemian zgodnie z pozycją I, a następnie z pozycją III.

3.5. Wykonanie oznaczania. Dokładnie odtłuszczoną za pomocą eteru i alkoholu etylowego próbkę otrzymaną wg 3.3 i zważoną na wadze technicznej z dokładnością do 0,01 g wkłada się do rury ekstrakcyjnej 1 (rys. 6). W tym celu rury 1, 2 i 3 wyjmuje się razem z korkiem 8 podnosi na wysokość kilku centymetrów ponad górną powierzchnię pływaka 6. Następnie druga osoba przytrzymująca pływak wkłada za pomocą pincety próbkę do rury 1, jednocześnie podstawiając pływak pod próbkę, po czym korkiem gumowym 8 zamyka się szczelnie naczynie szklane 10. Próbka 7 na skutek tych operacji znajdzie się na pływaku w środkowej części rury 1.

Następnie aparaturę należy jak najdokładniej odgazować. W tym celu kurek K_4 nastawia się jak podano na rys. 7, kurek K_1 przekręca się do pozycji II, a kurki K_2 i K_3 pozostawia się otwarte. Po wypompowaniu powietrza kurek K_1 ostrożnie przekręca się do pozycji III. Wówczas przestrzeń nad rtęcią połączona będzie z atmosferą i rtęć zostanie wtłoczona do rur 1 i 2. Gdy rtęć w rurze 1 przejdzie ponad kurek K_2 , należy go zamknąć, jednocześnie analogicznie postępując z rtęcią i kurkiem K_3 w rurze 2.

Po tej czynności kurek K_1 przekręca się do pozycji II. Wówczas przestrzeń nad rtęcią w naczyniu szklanym zostanie połączona z pompą próżniową, wskutek czego rtęć w rurze 1 i 2 opadnie. Po upływie około $\frac{1}{2}$ min przekręca się ponownie kurek K_1 do pozycji III, co spowoduje podniesienie rtęci w rurach 1 i 2.

Ewentualnie wydzielone gazy z powierzchni próbki i ścianek rury 1 zbiorą się pod kurkiem K_2 , a gazy ze ścianek rury 2 pod kurkiem K_3 , które kolejno wypuszczają się otwierając, a następnie szybko zamykając kurki K_2 i K_3 . Przez przekręcenie kurka K_1 do pozycji II rtęć obniży się w rurze 1 i 2. Po upływie $\frac{1}{2}$ min kurek K_1 przekręca się do pozycji III, a po wypuszczeniu banieczek gazu z rury 1 i 2 kurek K_1 przekręca się do pozycji II. Tę czynność należy tak długo powtarzać, dopóki pod kurkami K_2 i K_3 przestaną zbierać się banieczki gazu. Po obniżeniu rtęci w rurach 1 i 2 (kurki K_2 i K_3 zamknięte, a K_1 w pozycji III) wkłada się rurę 1 do pieca dwudzielnego II nagrzanego do temperatury 600°C i wytrzymuje w tej temperaturze przez 1,5 godz (stale niskostopowe) lub 2 godz (stale austenitycz-

ne), po czym rurę wyjmuje się z pieca, chłodzi na powietrzu (można przyspieszyć chłodzenie przez użycie dmuchawki). Gdy rura i próbka ostygnie do temperatury otoczenia, ostrożnie podnosi się rtęć w rurach 1 i 2 (kurek K_1 bardzo wolno przekręca się do pozycji III) tak długo, dopóki menisk rtęci w rurze 2 nie zbliży się do kurka K_3 na odległość około 1 cm. Wówczas odczytuje się objętość V wydzielonego wodoru w rurze 1 oraz mierzy się linijką różnicę poziomów rtęci w rurach 1 i 2.

3.6. Obliczanie wyników. Objętość wodoru molekularnego w stopiwie badanej elektrody (V_{H_2m}) w warunkach normalnych należy obliczyć w mililitrach na 100 g stopiwa wg wzoru

$$V_{H_2m} = 0,3592 \frac{V \cdot p \cdot 100}{T \cdot a_1} \quad (2)$$

gdzie:

V - odczytana objętość wydzielonego wodoru, ml,
 p - różnica poziomów rtęci w rurach 1 i 2, mm,
 T - temperatura gazu w biurecie, K,
 a_1 - masa próbki, g.

Za wynik należy przyjąć średnią z trzech oznaczeń.

Przykład obliczenia. Dane:

masa próbki $a_1 = 6,82$ g

odczytana objętość wydzielonego wodoru $V = 3,4$ ml

różnica poziomów w rurach 1 i 2 $p = 64$ mm Hg

temperatura gazu $t = 20^\circ\text{C}$ (293 K)

Podstawiając te dane do wzoru (2) otrzymuje się

$$V_{H_2m} = 0,3592 \frac{3,4 \cdot 64 \cdot 100}{293 \cdot 6,82} = 3,9 \text{ ml } H_2 / 100 \text{ g}$$

3.7. Dokładność oznaczania. Oznaczanie zawartości wodoru molekularnego w stopiwie jest prawidłowe, jeżeli różnica między wynikiem otrzymanym z tego oznaczania a średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń nie przekroczy wartości podanych w tabl. 3.

Tablica 3. Dopuszczalna różnica między wynikami a średnią z trzech oznaczeń

Zawartość wodoru molekularnego w stopiwie ml/100 g	Dopuszczalna różnica między wynikami a średnią z trzech oznaczeń
do 3	0,3
3,1 ÷ 5	0,6
5,1 ÷ 8	1,0

4. OZNACZANIE CAŁKOWITEJ ZAWARTOŚCI WODORU W STOPIWIE ELEKTROD SPAWALNICZYCH

Całkowita zawartość wodoru w stopiwie elektrod spawalniczych w mililitrach na 100 g stopiwa (V_{H_2c}) równa się sumie zawartości wodoru rozpuszczonego i wodoru molekularnego w stopiwie

$$V_{H_2c} = V_{H_2d} + V_{H_2m} \quad (3)$$

gdzie:

V_{H_2d} zawartość wodoru rozpuszczonego, mililitry na 100 g stopiwa,

V_{H_2m} zawartość wodoru molekularnego, mililitry na 100 g stopiwa.

OZNACZANIE CAŁKOWITEJ ZAWARTOŚCI WODORU W STOPIWIE STA-
LOWYCH ELEKTROD Z OTULINĄ KWAŚNĄ, RUTYLOWĄ LUB ZASADOWĄ

Wodór w stopiwie powoduje następujące wady: porowatość, tzw. rybie oczy, kruchość wodorowa, pęknięcia, rysy, naprężenia itp. Wodór jako składnik atmosfery łuku spawalniczego o zmiennym stężeniu rozpuszcza się w płynnym metalu elektrody zgodnie z regułą Sievertsa ($c=k\cdot\sqrt{P}$) w postaci atomowej lub jonowej. W miarę stygnięcia stopiwa, na skutek spadku rozpuszczalności, zaczyna się wydzielenie wodoru nie tylko do otaczającej atmosfery, lecz również wewnątrz metalu, szczególnie na wtrąceniach niemetalicznych i różnego rodzaju szczelinach w postaci molekularnej. Gdy metal jest półpłynny lub jeszcze dostatecznie plastyczny, mogą utworzyć się pory, w których wodór molekularny znajduje się pod znacznym ciśnieniem. Stężenie wodoru w łuku spawalniczym jest zależne od za-

wartości w otulinie związków chemicznych mających w drobinie wódor oraz od zawartości wodoru w rdzeniu elektrody i wilgotności powietrza. Ponieważ największą ilość wodoru do atmosfery łuku dostarcza otulina elektrody, dlatego stężenie wodoru w stopiwie jest cenną ilościową charakterystyką jakości otuliny.

Nawodnienie stopiwa elektrod kwaśnych i rutytowych jest również zależne w znacznym stopniu od natężenia prądu spawania. Z tych względów podano dla poszczególnych gatunków i średnic elektrod natężenie prądu napawania.

Całkowita zawartość wodoru w stopiwie jest sumą wodoru rozpuszczonego i wodoru molekularnego.

Oznaczanie całkowitej zawartości wodoru bezpośrednio jest bardzo trudne do realizacji, dlatego zastosowano oznaczenie dwustopniowe: najpierw wodoru rozpuszczonego, a następnie wodoru molekularnego.