

HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-76/0604-03
	INHIBITORY	Zamiast: PN-53/H-04620
	Badanie jakości i przydatności do kwasowego wytrawiania stali	Gr.kat. III 09

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest badanie jakości i przydatności inhibitorów do wytrawiania stalowych wyrobów hutniczych w wodnych roztworach kwasu siarkowego lub solnego.

1.2. Zakres normy. Norma obowiązuje w zakresie porównawczych badań inhibitorów, w próbach odbiorczych lub kontrolnych oraz w zakresie prób praktycznych w warunkach produkcyjnych.

1.3. Cel badań. Celem badań inhibitorów jest określenie:

- a/ Stopnia hamowania reakcji kwasu ze stalą, jak i przydatności do danych warunków wytrawiania.
- b/ Wpływu działania na przedłużenie procesu wytrawiania zgorzeliny w roztworach kwasów, z uwzględnieniem roztworów zawierających produkty trawienia.
- c/ Stabilności skutecznego działania w roztworach kwasów.
- d/ Stopnia hamowania przenikania wodoru w głąb stali towarzyszącemu reakcji kwasu ze stalą.

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Wytyczne ogólne

2.1.1. Odczynniki i roztwory

- kwas siarkowy ch.cz. /1,83/ i roztwory /1+8/,
- kwas solny ch.cz. /1,18/ i roztwory /2+13/,
- badany inhibitor,
- benzen i aceton do odtłuszczenia,
- alkohol etylowy,
- chlorek sodowy NaCl i roztwór nasycony /do poziomowania biurety/.

2.1.2. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, których rozbieżności nie przekraczają dopuszczalnych wartości.

Instytut Metalurgii Żelaza

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem nr 1/76 z dnia 14.01.76 jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia

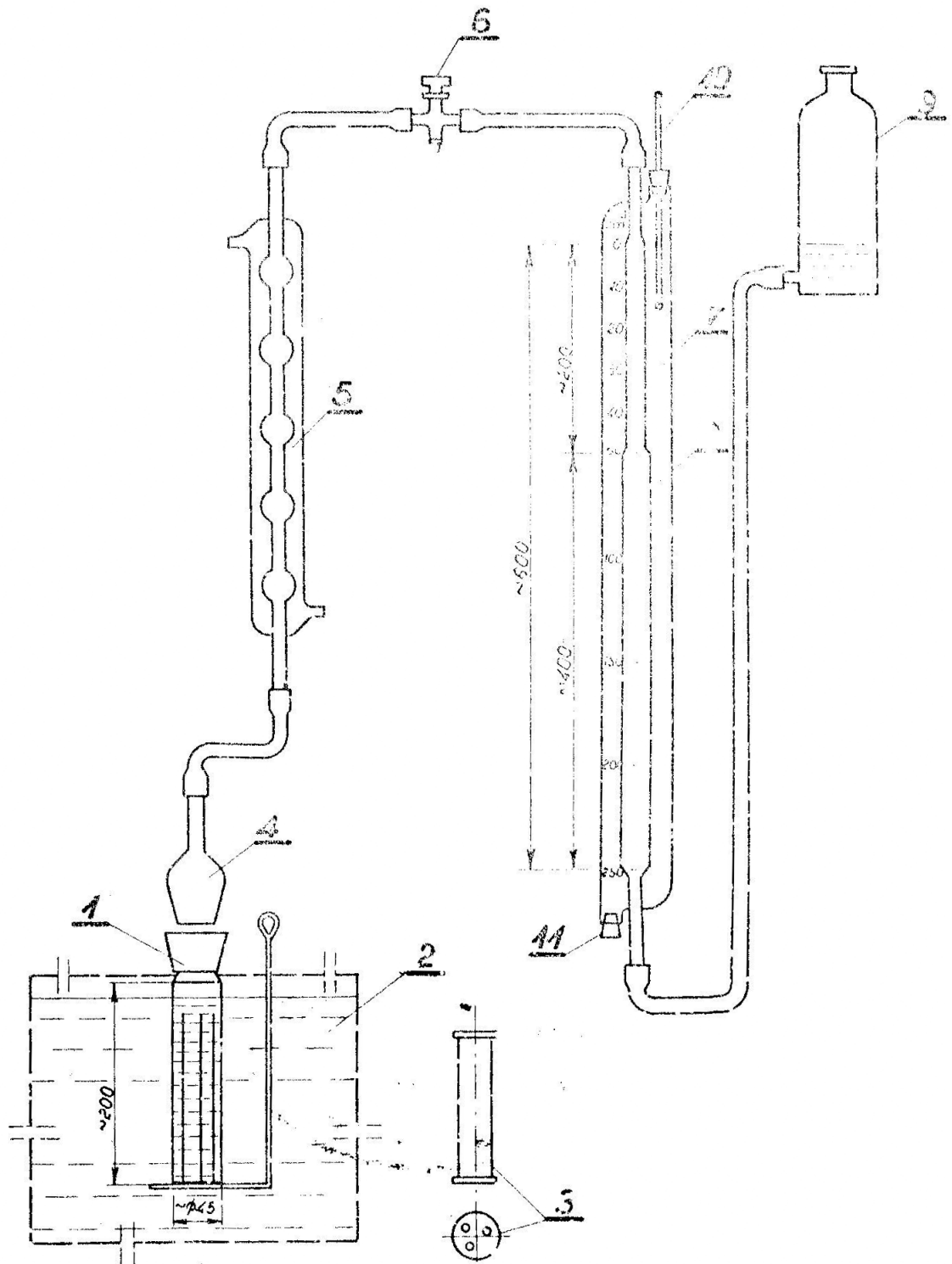
1.7.1976 r.

2.2. Metoda objętościowa

2.2.1. Zasada metody. Zasada metody polega na oznaczaniu w biurecie objętości wodoru wydzielonego na skutek reakcji próbki stalowej z wodnym roztworem kwasu.

2.2.2. Dokładność oznaczania. Pomiar objętości wodoru należy wykonać w biurecie kalibrowanej co $0,5 \text{ cm}^3$.

2.2.3. Aparatura i przyrządy. Zalecany aparat do pomiaru objętości wodoru podano na rys.1.



Rys. 1

W skład aparatu wchodzi:

- 1 - naczynie szklane pojemności 300 cm^3 , o wysokości umożliwiającej zanurzenie pionowo ustawionych próbek,
- 2 - termostat do regulacji temperatury roztworu kwasu z dokładnością $\pm 1^\circ\text{C}$ lub łaźnia wodna w naczyniu szklanym,
- 3 - stojak szklany do umieszczenia próbek stalowych,
- 4 - korek ze szlifem,
- 5 - chłodnica zwrotna,
- 6 - zawór szklany trójdrożny,
- 7 - płaszczyk wodny biurety,
- 8 - biureta gazowa pojemności 250 cm^3 z podziałką co $0,5\text{ cm}^3$,
- 9 - naczynie do poziomicowania biurety pojemności co najmniej 300 cm^3 ,
- 10 - termometr z nałożonym korkiem,
- 11 - korek.

Oprócz przedstawionej aparatury niezbędne jest następujące wyposażenie:

- naczynie pojemności $1,1\text{ dm}^3$ do przygotowania roztworu kwasu,
- naczynie pojemności $0,55\text{ dm}^3$ do przygotowania roztworu kwasu z inhibitorem,
- naczynie szklane wymienne w miejsce naczynia 1, ze szlifem dostosowanym do korka ze szlifem 4 aparatu. Wymiary naczynia powinny być przystosowane do próbek o powierzchni czynnej 50 cm^2 , wyciętych z wyrobów różnych kształtów i wymiarów, pokrytych zgorzeliną,
- zlewka o pojemności 300 cm^3 ,
- statywy i uchwyty laboratoryjne do zestawiania aparatury,
- papier ścierny korundowy o granulacji 10 dla przygotowania powierzchni próbek porównawczych bez zgorzeliny,
- szczypce i pręciki szklane do umieszczania próbek w naczyniu 1,
- stoper do pomiaru czasu trwania próby.

2.2.4. Wykonanie oznaczania. Do naczynia /1/ wlać roztwór objętości 250 cm^3 . Zestawić aparaturę wg rys. 1. Umieścić i zamocować naczynie /1/ w termostacie /2/, wyrównać poziom wypełnienia naczynia roztworem z poziomem cieczy w termostacie. Chłodnicę zwrotną /5/ podłączyć do przepływu wody chłodzącej. Napełnić płaszczyk biurety /7/ wodą natomiast w otwór do napełniania wstawić termometr z nałożonym nań korkiem /dla sprawdzenia stałości temperatury w czasie próby/. Naczynie /9/ napełnić nasyconym roztworem NaCl i wypoziomicować biuretę /8/ przez napełnienie jej zawartością z naczynia /9/.

Nastawić termostat na wymaganą temperaturę i odczekać ok. 15 min. dla wyrównania się temperatury. Odłączyć pozostałą część aparatury od naczynia /1/ i sprawdzić zgodność temperatury roztworu z temperaturą ustaloną dla próby, w przypadku niezgodności skorygować nastawienie termostatu, następnie odczekać dalsze ok. 15 min i ponownie sprawdzić temperaturę.

Po ustaleniu temperatury do naczynia /1/ włożyć próbki stali tak, aby opierały się o dno.

Ponownie połączyć szczelnie aparaturę z naczyniem /1/ i na krótki moment zaworem /6/ wyrównać ciśnienie z otoczeniem.

Rozpocząć pomiar przez nastawienie zaworu /6/ na odizolowanie aparatury od otoczenia i równocześnie uruchomić stoper mierzący czas trwania próby. Po upływie czasu wyznaczonego dla próby zamknąć zaworem /6/ część pomiarową aparatury i odczytać z podziałki biurety objętość wydzielonego wodoru. Odłączyć aparaturę od naczynia /1/, wyciągnąć pincetą próbki stalowe.

2.3. Metoda wagowa

2.3.1. Zasada metody. Zasada metody polega na oznaczaniu za pomocą wagi analitycznej ubytku masy w wyniku wytrawiania próbki stalowej w wodnym roztworze kwasu.

2.3.2. Dokładność oznaczania masy próbki stalowej powinna wynosić 0,001 g ^{x/}.

2.3.3. Wyposażenie. Do przeprowadzenia próby niezbędne jest następujące wyposażenie:

- 1 - naczynie pojemności 300 cm³, o wysokości umożliwiającej zamurzenie pionowo ustawionych próbek /rys. 1/,
- 2 - termostat do regulacji temperatury roztworu kwasu z dokładnością $\pm 1^{\circ}\text{C}$ /rys. 1/,
- 3 - stojak szklany do umieszczenia próbek stalowych /rys. 1/,
- 4 - stoper do pomiaru czasu,
- 5 - waga analityczna o dokładności oznaczania 0,001 g,
- 6 - naczynie pojemności 1,1 dm³ do przygotowania roztworu,
- 7 - naczynie pojemności 0,55 dm³ do przygotowania roztworu z inhibitorem,
- 8 - eksykator,
- 9 - tryskawka.

2.3.4. Wykonanie oznaczania. Naczynie /1/ do przeprowadzenia prób napełnić roztworem objętości 250 cm³ i umieścić w termostacie /2/ pod wyciągiem. Termostat nastawić na określoną temperaturę, odczekać ok. 15 min. dla wyrównania się temperatury w roztworze i termometrem sprawdzić jej zgodność z ustaloną dla próby, w razie niezgodności skorygować nastawienie termostatu. Próbki stali umieścić na okres 30 min. w eksykatorze i po osuszeniu zważyć na wadze analitycznej. Bezpośrednio po ważeniu umieścić je w naczyniu z roztworem do prób. Naczynie nakryć szkłem zegarkowym dobranym do jego wymiarów. W chwili zanurzenia próbek w roztworze, włączyć stoper do pomiaru czasu trwania próby. Po upływie ustalonego czasu, próbkę stali wyjąć z roztworu, opłukać bieżącą wodą następnie alkoholem etylowym przy użyciu tryskawki i wysuszyć gorącym powietrzem. Suchą próbkę umieścić w eksykatorze i po 30 min. zważyć ponownie.

Obliczyć ubytek masy Δm w wyniku wytrawiania próbki: $\Delta m = m - m'$

gdzie:

m - masa próbki przed wytrawianiem, g

m' - masa próbki wytrawionej, g

^{x/} Wytrawionej masie 0,001 g stali towarzyszy wydzielanie wodoru o objętości ok. 0,5 cm³.

3. PRZEPROWADZENIE BADAŃ3.1. Wytyczne ogólne

3.1.1. Przygotowanie roztworów do badań. Roztwory powinny być przygotowane w sposób zbliżony do warunków wytrawiania i o stężeniach najczęściej stosowanych w praktyce. Objętość roztworów powinna być dostateczna do przeprowadzenia co najmniej dwóch równoległych oznaczeń.

Dla oznaczeń należy przygotować:

Roztwór A - o objętości 1 dm³ w naczyniu pomocniczym stanowiący wodny roztwór kwasu siarkowego lub solnego. Zawiera 18 % H₂SO₄ /gęstości 1,13/ lub też 15 % HCl /gęstości 1,075/,

Roztwór B - o objętości 0,5 dm³ sporządza się z roztworu A po odlaniu połowy zawartości do innego naczynia i przez dodanie badanego inhibitora.^{x/}

3.1.2. Przygotowanie próbek stalowych. Próbkę do prób należy przygotować o powierzchni czynnej wynoszącej ok. 50 cm². Przy badaniach porównawczych próbkę stanowi odcinek walcówki Ø 5,5 mm o długości ok. 290 mm. Próbka powinna posiadać metalicznie czystą powierzchnię bez śladów zgorzeliny. W zależności od przeznaczenia inhibitora należy stosować odcinki walcówki ze stali w gatunku:

- 10 wg PN-75/H-84019 w stanie normalizowanym, w przypadku wytrawiania stali węglowych,
- 40H wg PN-72/H-84030 w stanie zmięczonym, w przypadku wytrawiania stali węglowych i stopowych.

Dopuszcza się z wyżej wymienionych stali, stosowanie także odcinków drutu Ø 3 mm długości ok. 500 mm.

Odcinek walcówki należy pociąć na 2 części natomiast drutu na 3 części dla umożliwienia umieszczenia ich w naczyniu 1 /rys. 1/. Próbki do prób praktycznych powinny być pokryte zgorzeliną i mogą być pobrane z różnych wyrobów /np. taśm, blach, rur, prętów, walcówki lub drutu i innych/ przeznaczonych do wytrawiania w warunkach przemysłowych.

3.1.3. Temperatura roztworu i czas trwania próby. Temperaturę roztworu i czas trwania prób zależnie od warunków wytrawiania stosowanych w praktyce podano w tabl. 1.

Tablica 1

Parametry wytrawiania w roztworach kwasu siarkowego i solnego

Rodzaj kwasu	Typ stosowanych urządzeń do wytrawiania w praktyce	Zakres stosowanych temperatur w praktyce, °C	Temperatura roztworu w naczyniu /1/ do prób, °C	Średni czas trwania próby ^{xx/} /wytrawiania w min.
siarkowy	otwarte	do 50	50	45
		50 + 70	70	30
	zamknięte	pow. 70	90	15
solny	otwarte	otoczenia /tzw. wytrawianie na zimno/	30	45
	zamknięte	pow. 30	60	15
xx/ Podany czas trwania próby odpowiada przybliżonemu czasowi stosowanemu w praktyce				

^{x/} Dostawca inhibitorów powinien w instrukcji lub w zaświadczeniu jakości /ateście/ podać: zakres stosowania i zalecane stężenie inhibitora w zależności od rodzaju kwasu i temperatury wytrawiania.

Dopuszcza się skrócenie czasu trwania prób metodą objętościową do wystarczającego na wypełnienie biurety, gdy objętość wydzielonego wodoru przy wytrawianiu próbek porównawczych w roztworach bez inhibitora przekracza objętość biurety. Dopuszcza się też w przypadkach wytrawiania próbek pokrytych zgorzeliną przedłużenie czasu trwania prób dla całkowitego usunięcia zgorzeliny, w roztworach zawierających inhibitor i produkty trawienia.

3.2. Sprawdzenie skuteczności działania i przydatności inhibitora do danego procesu wytrawiania.

3.2.1. Zdolność hamowania reakcji kwasu ze stałą. Skuteczność działania inhibitora wyraża się zdolnością hamowania reakcji H_T / kwasu ze stałą i oblicza się:

a/ przy metodzie objętościowej

$$H_T = \frac{V_A - V_B}{V_A} \cdot 100 \%$$

gdzie:

V_A - objętość wydzielonego wodoru przy badaniu w roztworze A /bez inhibitora/, cm^3 ,

V_B - objętość wydzielonego wodoru przy badaniu w roztworze B /z inhibitorem/, cm^3 .

b/ przy metodzie wagowej

$$H_T = \frac{\Delta m_A - \Delta m_B}{\Delta m_A} \cdot 100 \%$$

gdzie:

m_A - ubytek masy próbki wytrawianej w roztworze A, g

m_B - ubytek masy próbki wytrawianej w roztworze B, g.

3.2.2. Określenie skuteczności działania inhibitora przy wytrawianiu próbek porównawczych przeprowadza się jedną z metod oznaczania wg 2. Dla określenia zdolności hamowania reakcji kwasu ze stałą i przydatności do danych warunków wytrawiania należy wykonać oznaczania w roztworze A i B wg 3.1.1., przestrzegając w obu roztworach identycznych warunków wytrawiania: temperatury i czasu trwania prób wg 3.1.3. Wybór metody oznaczania zależy między innymi od zachowania się inhibitora w roztworze kwasu przy wytrawianiu stali. Niektóre inhibitory wykazują skłonności pianotwórcze co przy metodzie objętościowej może spowodować przejście piany do części pomiarowej i uniemożliwić pomiar, w tych przypadkach należy stosować do badań metodę wagową.

3.2.3. Określenie skuteczności działania inhibitora przy wytrawianiu próbek pokrytych zgorzeliną. Zdolność hamowania za pomocą inhibitora działania niepożądanego kwasu ze stałą przy wytrawianiu zgorzeliny z powierzchni próbki, aż do jej całkowitego usunięcia określa się metodą objętościową wg 2.2. Oznaczania należy wykonać w roztworach A i B wg 3.1.1., stosując przy wytrawianiu tę samą temperaturę w obu roztworach wg 3.1.3. Zamiast termostatu należy stosować kąpiel wodną w szklanym naczyniu, aby była widoczna wytrawiana powierzchnia próbki.

3.3. Określenie wpływu działania inhibitora na przedłużenie procesu wytrawiania zgorzeliny. Dla ustalenia wpływu działania inhibitora na przedłużenie procesu wytrawiania, należy wykonać pomiar czasu trwania próby przeprowadzanej wg 3.2.3. w roztworze B w odniesieniu do roztworu A, aż do całkowitego usunięcia zgorzeliny. Po przeprowadzeniu prób należy ocenić jakość

powierzchni próbek po wytrawianiu w obu roztworach określając różnice w występowaniu plam, osadów lub miejsc nadmiernie wytrawionych.

3.4. Sprawdzenie stabilności skutecznego działania inhibitora polega na powtórzeniu próby wg 3.2.3. po wygrzaniu użytego w tej próbie roztworu B w identycznie dobranej temperaturze w ciągu 24 godz.

3.5. Próba kontrolna działania inhibitorów w warunkach produkcyjnych. Próbę przeprowadza się jedną z metod oznaczania wg 2. na próbkach wg 3.1.2. i przy określonych warunkach wytrawiania wg 3.1.3. w roztworach zawierających produkty trawienia, pobranych bezpośrednio z wanień trawiących w warunkach przemysłowych po eksploatacji ok. 50 %. Wyniki oznaczania należy porównać z wynikami sprawdzenia skuteczności działania i przydatności inhibitora w roztworze nie zawierającym produktów trawienia wg 3.2.2. przy użyciu próbek porównawczych lub wg 3.2.3. przy zastosowaniu próbek pokrytych zgorzeliną.

3.6. Rozbieżność wyników, co najmniej dwóch równoległych oznaczeń wykonanych zgodnie z 3.2.; 3.3.; 3.4. lub 3.5. w odniesieniu do obliczonych wartości średnich w danej próbie nie powinna przekraczać 10 %.

3.7. Ocena wyników polega na sprawdzeniu zgodności wyników z wymaganiami stawianymi badanym inhibitorom.

3.8. Sprawdzenie hamowania przenikania wodoru w głąb stali. Uzupełnieniem przeprowadzonych badań może być wykonanie próby przeginania wg PN-67/M-80002 na próbkach użytych do powyżej opisanych prób. Skuteczność hamowania przenikania wodoru w głąb stali /Hp/ oblicza się wg wzoru:

$$H_p = \frac{n}{n_0} \cdot 100 \quad \text{/\%/}$$

gdzie:

- n_0 - liczba przegięć, aż do złamania próbki nie poddawanej działaniu kwasu,
- n - liczba przegięć próbki wytrawianej w roztworach kwasu bez lub z inhibitorem.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-76/0604-03

1. Instytucja opracowująca projekt normy - Instytut Metalurgii Żelaza - Gliwice,
ul. K.Miarki 12/14

2. Istotne zmiany w stosunku do PN-53/H-04620

- a/ Zmieniono tytuł, układ i całkowicie przeredagowano treść normy.
- b/ Wprowadzono metodę wagową łącznie ze sposobem obliczania wyników zdolności hamowania reakcji kwasu ze stalą oznaczanych tą metodą.
- c/ Wprowadzono dwa rodzaje próbek dla prób porównawczych i prób praktycznych uwzględniając lokalne warunki wytrawiania. Dla próbek porównawczych ujednolicono: średnicę, długość, gatunek stali węglowej i stopowej oraz stan obróbki cieplnej.

- d/ Ustalono dla prób parametry: temperaturę roztworu i czas trwania próby w zależności od warunków wytrawiania w praktyce.
- e/ Wprowadzono brakujący wykaz wyposażenia do przeprowadzenia prób.
- f/ Poprawiono rysunek aparatu, przy metodzie objętościowej, podając elementy wchodzące w jego skład o wielkościach przystosowanych do wielkości próbek i warunków próby.
- g/ Wprowadzono próbę dla oceny wpływu działania inhibitora na przedłużenie procesu wytrawiania zgorzeliny.
- h/ Uściślono sposób sprawdzania stabilności działania inhibitora.
- i/ Wprowadzono próbę kontrolną sprawdzania skuteczności działania inhibitorów w warunkach produkcyjnych dla roztworów zawierających produkty trawienia.
- j/ Zamiast określenia hamowania dyfuzji wodoru w stali wprowadzono określenie "hamowanie przenikania wodoru w głąb stali".

3. Normy związane

- PN-75/H-84019 ~ Stal konstrukcyjna węglowa. Gatunki.
- PN-72/H-84030 ~ Stal konstrukcyjna stopowa. Gatunki.
- PN-67/H-80002 ~ Próba przeginania drutu i walcówki.

4. Autorzy projektu normy ~ mgr inż. J.Madejski, mgr inż. A.Woźniakowski