

中华人民共和国国家标准

GB/T 4164—2002
idt ISO 4491-3:1997

金属粉末中可被氢 还原氧含量的测定

Metallic powders—Determination of
hydrogen-reducible oxygen content

2002-04-09 发布

2002-10-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准等同采用 ISO 4491-3:1997《金属粉末 还原法测定氧含量 第 3 部分:可被氢还原氧》对 GB/T 4164—1984 进行修订。

本版标准与前版标准的不同是增加了金属粉末的种类。

本标准自实施之日起代替 GB/T 4164—1984。

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由机械工业粉末冶金制品标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:北京市粉末冶金研究所。

本标准主要起草人:薄雅贤、陈 涤、尹凤霞、贾桂珍。

本标准于 1984 年首次发布。

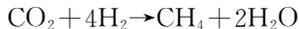
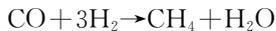
ISO 前言

本国际标准 ISO 4491 (ISO 4491-3:1989) 第一版更新了国际标准 (ISO 4493:1981), 描述了进行可还原氧测定的专用仪器装置和试验步骤。然而自本标准建立以后, 其将同样给出有效的结果, 故在它方法也 ISO 4491 该部分对此予以说明。

此外, 本方法的适用范围已被扩大到包括含碳的粉末。

如果粉末中存在碳, 碳会还原一部分原本将被氢还原的氧, 产生一氧化碳或二氧化碳。这些生成物用卡尔·菲休试剂无法滴定测量。因为该试剂测定的是生成的水含量。因此用氢还原氧含量法会得到偏低的结果。

这种干扰可以通过下述方法排除, 即由还原炉中产生的气体通过一种触媒, 该触媒根据下列方式使 CO 和 CO₂ 转化成甲烷和水:



转化反应于镍触媒存在时于 380 °C 下发生。

注: 某些氧化物可以被碳部分还原, 但不能被氢还原。在此情况下, 对结果的分析应当谨慎 (见 ISO 4491-1:1989 4.1.2 款)。

金属粉末中可被氢
还原氧含量的测定

GB/T 4164—2002
idt ISO 4491-3:1997

代替 GB/T 4164—1984

Metallic powders—Determination of
hydrogen-reducible oxygen content

1 范围

ISO 4491 的本部分说明了氧含量(质量分数)在 0.05%~3%之间的金属粉末中可被氢还原氧的测定方法。

本方法适用于非合金化、部分合金化和完全合金化的金属粉末,也适用于碳化物和粘结金属的混合物。它不适用于含有润滑剂或者有机粘结剂的粉末。

通过使用专用催化装置,本方法可以扩大到用于测量含碳粉末。

ISO 4491 应与 ISO 760 和 ISO 4491-1 一同阅读。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。IEC 和 ISO 成员是现行在有效的国际标准化的注册机构。

ISO 760:1978 水的确定 卡尔·菲休方法(通用方法)

ISO 4491-1:1989 金属粉末 用还原法确定氧含量 第 1 部分:总则

3 原理

试样在干燥的氮气或氩气下于低温(170℃)干燥。

在给定温度下于纯净干燥氢气流中对试样加热。氧化物与氢发生反应,所生成的水被甲醇吸收。用卡尔·菲休试剂滴定,通过视觉观察颜色的变化或用双电极电测量方法(死停点)来确定终点。

对于含碳的粉末,由镍触媒在 380℃将生成的一氧化碳和二氧化碳转化成甲烷和水。

4 试剂

在分析过程中,只能用已确认的分析纯试剂,所用水为蒸馏水或同等纯度的水。

警告:卡尔·菲休试剂含有 4 种有毒化合物:碘、二氧化硫、吡啶和甲醇,要避免直接接触,特别是避免吸入。意外溢出时,用大量水冲洗。

4.1 无水甲醇。

4.2 卡尔·菲休试剂,每毫升溶液相当于 1 mg 氧。

用下列任一种方法可以测定卡尔·菲休试剂的滴定度:

a) 向滴定瓶中加入 20~30 mg 水,精确至 0.1 mg;

b) 加入 100~200 mg 的磨成粉末并在 105℃±5℃下干燥成质量稳定的酒石酸钠[合格的材料理

论上含(质量分数)15.16%的水,相当于(质量分数)13.92%的氧]。精确至 0.1 mg。

c) 按第 7 章所示方法,取 100~200 mg 纯的酒石酸钠,称重精确至 0.1 mg,作为标准样品,必须在 170℃ 下加热使其释放所含结晶水,随后滴定所生长之水。

详细标准过程见 ISO 760。

4.3 氢气:含氧量不超过(质量分数)0.005%,露点不大于 -45°C 。

4.4 氮气或氩气:含氧量不超过(质量分数)0.005%,露点不大于 -45°C 。

4.5 干燥剂:粒状无水硅酸铝钠,活化硅胶或高氯酸镁。

5 仪器

注:可选用的仪器安装方法分别见图 1(方法 1)和图 2(方法 2)。

5.1 氢气源(A)装有压力调节阀,流量控制阀及流量计。

5.2 净化器(B),用于氢气,包括一个触媒脱氧器和一个干燥器。

5.3 氮气或氩气源(C),装有压力调节阀,流量控制阀及流量计。

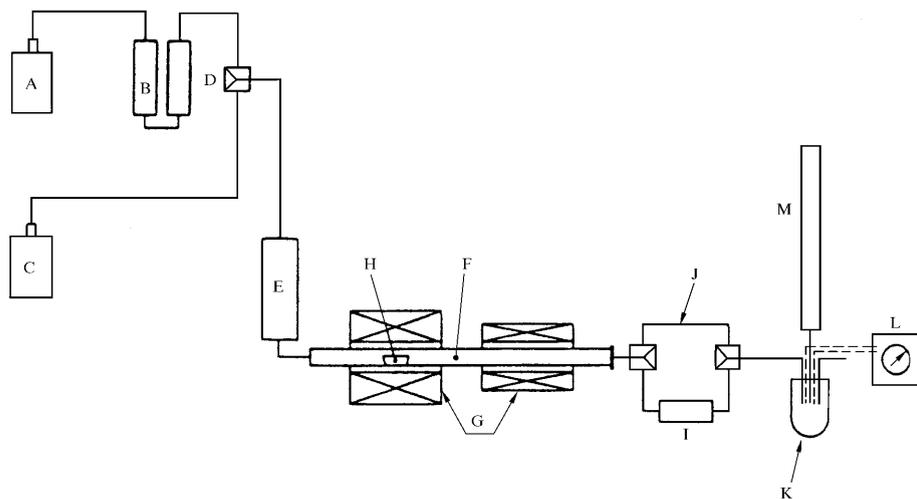
5.4 气体选择阀(D)。

5.5 气体干燥装置(E),包括干燥剂(4.5)。

5.6 还原管(F),由气密性好的,石英或耐火材料(如致密的氧化铝)制成,应满足下列技术标准系列之一:

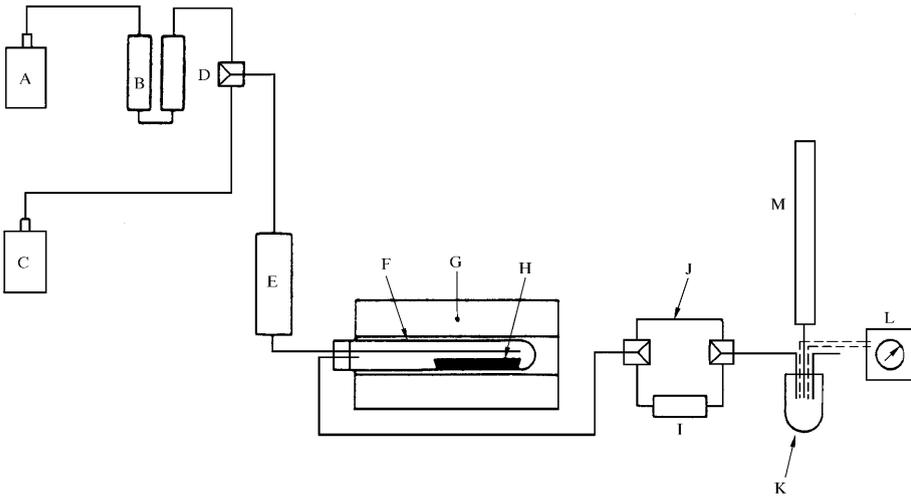
a) 内径 27~30 mm,长为 400 mm 的一端封闭的管,另外包括直径 5~6 mm,长度分别为 60~80 mm 和 200~240 mm 的两根小石英管,如图 3 所示。将这种装置插入干燥炉内,然后再插入还原炉内;

b) 内径约 20 mm,长 1 m,以及有一个进气口和一个出气口的两端不封闭的管。该管应永久地插入在这两个炉内。



A—氢气源(5.1);B—净化器(5.2);C—氮气(或氩气)源(5.3);D—气体选择阀(5.4);E—气体干燥装置(5.5);F—还原管(5.6);G—炉子(5.7);H—舟(5.8);I—镍触媒转化装置(5.9);J—直通管(5.10);K—滴定瓶(5.11);L—终点检测仪(5.12);M—滴定管(5.13)

图 1 用于方法 1 的仪器布置方式



A—氢气源(5.1); B—净化器(5.2); C—氮气(或氩气)源(5.3); D—气体选择阀(5.4); E—气体干燥装置(5.5); F—还原管(5.6); G—炉子(5.7); H—舟(5.8); I—镍触媒转化装置(5.9); J—直通管(5.10); K—滴定瓶(5.11); L—终点检测仪(5.12); M—滴定管(5.13)

图 2 用于方法 2 的仪器布置方式

5.7 两个炉子(G),其一用于标准样品脱水,另一用于氧的还原,利用温度控制系统,能使放置舟(5.8)的部位的温度保持在规定的温度范围内。

5.8 舟(H),舟的材质最好是高氧化铝陶瓷,并带有抛光表面,大小应以试样装填不到一半为宜,在使用前必须于 900~1 100 C 的氢气中焙烧至少 1 h,使用前储存在干燥器中。

5.9 触媒转化装置(I),由装镍触媒的玻璃管和带有能使玻璃管内保持 380 C 的控制系统的炉子组成。该触媒应一直置于氢气中。

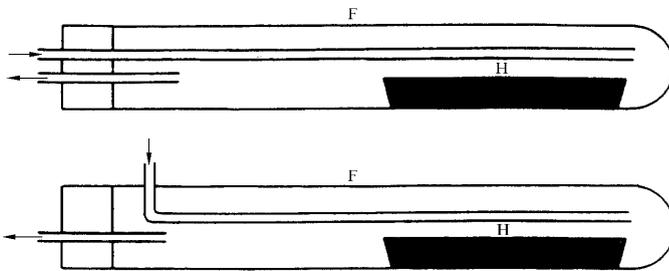
5.10 直通管(J),当不需触媒转化装置(5.9)时使用,另一功能是使空气无法接触镍触媒。

5.11 滴定瓶(K),容量 200~300 mL,装有磁力搅拌器或类似装置,如果使用的是电子自动检测终点方法,还应装有两个铂金电极。

5.12 终点检测仪(L),用于电子自动检测的情形(见图 4)。

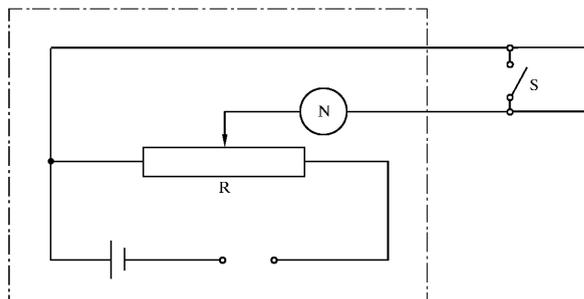
5.13 滴定管(M),容量为 25 mL,刻度精确到 0.05 mL,用装有 4.5 规定中的任一种干燥剂的防护管,以防止大气中的水分。

可以改动 5.11、5.12 以及 5.13 中所述的设备,只要满足 ISO 760 操作要求的卡尔·菲休滴定装置都可以使用。



F—还原管(5.6); H—舟(5.8)

图 3 还原管实例



N—微电表;R—可变电阻;S—开关

图 4 电测终点检定器的线路简图(见 7.3.4)

6 试样

粉末应当在标准状态下测试。

7 步骤

7.1 试料

称重,按预计的可被氢还原氧含量称取试料量于表 1,精确至 0.1 mg。

表 1

预计可被氢还原氧含量(质量分数)/%	试料质量/g
0.05~0.5	5
0.5~2.0	2
2.0~3.0	1

7.2 试验条件

使用的还原温度见表 2。

在下列温度下的还原时间约 20 min,对每一种仪器和每一种粉末,使其完全还原的最佳保温时间应由试验确定。

表 2 还原温度

金属粉末	还原温度/℃
锡青铜	750±15
铅青铜	600±10
铜铅	600±10
铅	500±10
锡	425±10
银	550±10
铜	850±15
铁和钢	1 100±20
钴	1 000±20
镍	1 000±20
钨	1 000±20
钼	1 100±20
铈	1 150±20
硬质合金混合料	1 000±20

7.3 仪器准备

7.3.1 将仪器按图 1 所示方法 1 或图 2 所示方法 2 布置。将还原炉(见 5.7)温度调至还原温度。按方法 1 布置时,还应将还原管(5.6 a))放至炉外。

7.3.2 用卡尔·菲休试剂(4.2)冲洗滴定管(5.13)以确保不存在能改变试剂滴定度的水分,排除冲洗液,在滴定管中放入卡尔·菲休试剂。

7.3.3 将甲醇(4.1)加入滴定瓶(5.11),小心调整液面,液面在进气口以上,(如用电极,液面应在电极以上)。启动磁力搅拌器,用卡尔·菲休试剂滴定至可见终点,以中和甲醇中的微量水。

7.3.4 如使用电测终点检测(见图 4),接通电测终点检定器(5.12)的开关 S,使电极短路,并调节可变电阻器 R,使微安计 N 上通过 $120 \mu\text{A}$ 电流,断开开关 S。

7.3.5 对于两种方法,都要将氮气流量调节到至少 30 L/h ,通 10 min 。利用气体选择阀(5.4)将氮气换成氢气,重新调节流量至少 25 L/h 。

按方法 1 操作时,需将还原管(5.6 a))插入还原炉中,放置 10 min 。将气流由氢气改回氮气。抽出还原管并冷却至室温。

7.3.6 再一次滴定甲醇至可见终点。

7.3.7 用 7.4 规定的空白试验检查仪器的状态和气密性。

警告:当管子还是热的时候,除非已改回通氮气,否则不要停止通氢气。

7.4 空白试验

空白试验是使用一个空舟(5.8),按试验部分规定的程序进行每一步试验。

注:处于良好状态的仪器在 20 min 的加热周期中的空白试验,产生的氧约 1 mg ,如结果较高或得到不同结果,则应检查仪器是否漏气。

7.5 测定

如有必要消除碳的影响,使用上述两种方法,都需要通过将触媒转换器(5.9)予加热至 $380 \text{ C} \pm 10 \text{ C}$,在放入舟前打开转换装置。

在测定结束时,应在氢气转换氮气之前,确保触媒转换器处在直通管部位。

注:如需要知道试样中的水分,可以通过在干燥过程中消耗的卡尔·菲休试剂的体积来计算。

7.5.1 方法 1:终端密封还原管

打开还原管(5.6 a))放入装有称量过被测样品的舟,关闭管道,用干燥氮气以最少 30 L/h 的流速冲洗,以排除随着试样带入的空气。如过去尚未确定冲洗时间,可允许 10 min 。

将甲醇滴定到可见终点,调整氮气流为 25 L/h ,并将管子插入温度为 $170 \text{ C} \pm 10 \text{ C}$ 的炉中。干燥结束时,用目测或电测终点检定器将甲醇滴定到终点,这是在 7.3.4 中的调整之后进行的。记录滴定管中卡尔·菲休试剂的体积和干燥时间。利用气体选择阀,将气体由氮气换成氢气,调整流速至 25 L/h ,并将管子插入保温在还原温度的还原炉中,还原结束时,以上述同样的终点测定法用甲醇滴定。读出并记录滴定体积的毫升数 V_1 ,并记录时间,利用气体选择阀,将气流由氢气换成氮气,把管子从炉中拔出,将管子冷却至室温,如需要可用吹风机冷却,打开管子取出舟。

7.5.2 方法 2:终端开口还原管

应保证炉温设置正确,用干燥氮气冲洗,然后打开还原管(5.6 b))将含有试料的舟放入,用不锈钢钩将舟推入干燥区,用气塞将管塞严。在干燥过程结束时,用卡尔·菲休试剂滴定甲醇。

将氮气转成氢气,将舟推入还原炉的高温区,在还原过程结束时,用卡尔·菲休试剂滴定,记录所消耗试剂体积的毫升数 V_1 。

将氢气转成氮气,将舟移入低温区, 1 min 后将其从管内取出。

7.6 同样的检测至少进行两次。

8 试验结果的计算和表示

8.1 可被氢还原氧的含量以质量分数(%)表示,由式(1)计算:

$$w(\text{O}_{\text{还原}}) = 100n \frac{V_1 - V_2}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_1 ——用于滴定试料的卡尔·菲休试剂体积, mL; V_2 ——用于空白试验的卡尔·菲休试剂体积, mL; m ——试料的质量, mg; n ——卡尔·菲休试验剂对氧的滴定度, mg/mL。

8.2 试验结果的计算和表示见表 3。

表 3

可被氢还原氧含量 (质量分数)/%	试验结果计算 精确至以下数值	两次测定之间的 最大允差	结果表示 精确至以下数值
≤ 0.2	0.01%	0.01% (绝对值)	0.01%
$> 0.2 \leq 0.5$	0.01%	平均值的 5%	0.02%
$> 0.5 \leq 1.0$	0.01%	平均值的 5%	0.05%
> 1.0	0.01%	平均值的 5%	0.1%

9 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 参照本标准;
- b) 鉴定试样所需的一切细节;
- c) 干燥时间及温度;
- d) 还原时间及温度;
- e) 是否使用触媒转换装置;
- f) 所得结果;
- g) 本标准中未规定的操作;
- h) 可能影响结果的任何细节。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
金 属 粉 末 中 可 被 氢
还 原 氧 含 量 的 测 定

GB/T 4164—2002

*

中 国 标 准 出 版 社 出 版
北 京 复 兴 门 外 三 里 河 北 街 16 号
邮 政 编 码 : 100045

电 话 : 68523946 68517548

中 国 标 准 出 版 社 秦 皇 岛 印 刷 厂 印 刷
新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行 各 地 新 华 书 店 经 售

*

开 本 880×1230 1/16 印 张 3/4 字 数 15 千 字
2002 年 7 月 第 一 版 2002 年 7 月 第 一 次 印 刷
印 数 1—1 500

*

书 号 : 155066 · 1-18597 定 价 10.00 元

网 址 www.bzcb.com

*

科 目 610—629

版 权 专 有 侵 权 必 究
举 报 电 话 : (010)68533533

GB/T 4164-2002

