ГОСТ 27417—98
(ИСО 4491-4—89)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПОРОШКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ

Определение общего содержания кислорода методом восстановительной экстракции

Издание официальное

БЗ 1—2001

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 150, Институтом проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

ВНЕСЕН Государственным комитетом стандартизации, метрологии и сертификации Украины

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 14 от 12 ноября 1998 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главгосинспекция «Туркменстандартлары»
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Настоящий стандарт содержит полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 4491-4—89 «Порошки металлические. Определение содержания кислорода методами восстановления. Часть 4. Общий кислород при восстановительной экстракции» с дополнительными требованиями, отражающими потребности экономики стран содружества, которые выделены в тексте курсивом

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 19 декабря 2000 г. № 384-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 27417—98 (ИСО 4491-4—89) введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 2001 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 27417—87

© ИПК Издательство стандартов, 2001

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПОРОШКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ

Определение общего содержания кислорода методом восстановительной экстракции

Metallic powders. Determination of total oxygen by reduction-extraction

Дата введения 2001—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения общего содержания кислорода в металлических порошках при его концентрациях (массовой доле) до 2 % путем восстановительной экстракции при высокой температуре.

По соглашению изготовителя с потребителем данный метод применяют для определения общего содержания кислорода в спеченных (*порошковых*) металлических материалах *и металлических порошках с массовой долей кислорода более 2 %.*

Метод применяется ко всем порошкам металлов, сплавов, карбидов и смесям порошков, которые не испаряются в условиях испытания. Проба (образец) может быть в виде порошка или прессовки.

Порошок анализируют в состоянии поставки.

Порошок, содержащий смазку или связку, испытать по этому методу невозможно. При наличии смазки или связки метод можно применять только после предварительного удаления их способом, не влияющим на содержание кислорода в порошке.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 14316—91 Молибден. Методы спектрального анализа

ГОСТ 23148—98 (ИСО 3954—77) Порошки, применяемые в порошковой металлургии. Отбор проб

3 Сущность метода

Испытываемую порцию (*навеску*) пробы нагревают в графитовом тигле до температуры восстановления оксидов в вакууме или потоке инертного газа. Кислород, содержащийся в пробе, превращается в оксиды углерода, которые экстрагируются и полностью переводятся в монооксид (CO) или диоксид углерода (CO_2), определяемые затем соответствующим методом газового анализа.

Для методов, используемых на практике для определения общего содержания кислорода, характерно следующее:

- среда в реакционной камере — вакуум или поток инертного газа (азот, аргон, гелий);
- графитовый тигель (одноразового применения) используется только для одной испытываемой навески или накопительный тигель (*тигель многоразового использования*) — для нескольких последовательно испытываемых навесок;
- реакционная среда — сухая (*без жидкой фазы*), т. е. в графитовый тигель помещают одну испытываемую навеску и восстановление проводят в твердофазном состоянии, т. к. анализируемый металл не плавится.

Издание официальное

С целью ускорения восстановления некоторых металлов используют металлическую ванну (*восстановление в жидкофазном состоянии*). Для этого рекомендуется сначала приготовить ванну из плавкого металла (например платины, олова, железа, никеля), способного растворять как углерод, так и металл в испытываемой навеске. Нагрев непрерывный, если испытываемую навеску помещают в тигель, предварительно нагретый до температуры реакции; при этом восстановление происходит в несколько минут.

Нагрев импульсный, если холодный тигель с испытываемой навеской с помощью мощного импульса энергии нагревают за несколько секунд до пиковой температуры 3000 °С, при которой восстановление происходит очень быстро.

Определение кислорода по измерению содержания CO и CO_2 осуществляют различными методами. Во всех методах используют устройства для химической конверсии, обеспечивающие полное превращение оксидов углерода в CO или CO_2. Обычно используют следующие аналитические методы: объемный (для монооксида углерода); хроматографии (для монооксида углерода); инфракрасного поглощения (для диоксида и монооксида углерода); теплопроводности (для монооксида и диоксида углерода); кулонометрии (для диоксида углерода).

4 Аппаратура и материалы

Основными элементами установки, используемой для определения содержания кислорода в металлическом порошке, являются:

- тигли, изготовленные из графита высокой чистоты;
- устройство для дегазации графитового тигля при высокой температуре;
- устройство для введения испытываемой навески в среду инертного газа или вакуум и дегазации ее при температуре окружающей среды;
- устройство для удаления газа по ранее установленному температурному циклу;
- поглотитель для удаления воды;
- измерительное устройство для определения монооксида или диоксида углерода.

Перечень измерительных устройств (приборов) для определения монооксида или диоксида углерода приведен в приложении Г.

Применение материалов зависит от вида используемого оборудования (например инертный газ высокой чистоты — гелий или аргон).

Для калибрования измерительного устройства необходимо использовать газы высокой чистоты, монооксид углерода, диоксид углерода или имеющие сертификат эталонные металлические материалы (*стандартные образцы по нормативным документам*).

5 Пробы для испытания

Отбор проб для анализа проводят по ГОСТ 23148, если другие требования не указаны в нормативном документе на конкретный порошок.

Анализ проводят на двух испытываемых навесках. *Использование более двух навесок для анализа может быть установлено по соглашению изготовителя с потребителем.*

Применяют несколько способов подготовки испытываемой навески для введения ее в прибор:

- навеску для испытания взвешивают непосредственно в дегазированном тигле;
- некоторое количество порошковой пробы прессуют одноосно в небольшой цилиндрической матрице без смазки или наполнителя под давлением от 100 до 200 МН/м² (от 100 до 200 МПа) и определяют массу прессовки;
- некоторое количество порошковой пробы помещают в небольшую с заранее известной массой капсулу, изготовленную из платиновой, оловянной, никелевой или железо-никелевой фольги высокой чистоты (содержание кислорода в фольге должно быть известно или определено заранее) и взвешивают капсулу с содержимым;
- в случае использования прессовки кусочек ее, подходящий для анализа, взвешивают и используют в качестве испытываемой навески.

Все взвешивания при анализе проводят с округлением до ближайших 0,1 мг.

Капсулу из металлической фольги используют только для облегчения введения в прибор навески, взятой от пробы. При этом масса капсулы должна быть по возможности наименьшей или капсула должна быть изготовлена из того же металла, что и металлическая ванна, в соответствии с

условиями экстракции. Капсулу берут такой массы, при которой сохраняется рекомендуемое соотношение массы ванны к массе навески для данного анализа.

При использовании графитового тигля с металлической ванной для нескольких последовательных анализов проводят дегазацию ванны перед началом каждой экстракции.

В некоторых случаях повышенное отношение массы ванны к массе испытываемой навески по сравнению с рекомендуемым минимумом может поддерживаться периодическим добавлением кусочков металла с последующей дегазацией ванны.

Массу испытываемой навески выбирают в зависимости от чувствительности используемого прибора и предполагаемого содержания кислорода. Обычно массу навески выбирают в пределах от 0,1 до 1,0 г.

6 Проведение испытания

6.1 Общие рекомендации

При непрерывном нагреве и восстановлении в твердом состоянии реакция восстановления может протекать медленно и время полного восстановления оксидов зависит от содержания кислорода. Поэтому невозможно определить условия определения кислорода для каждого из анализируемых металлов, сплавов и карбидов и каждого типа применяемых приборов (установок).

Рекомендуется путем выполнения предварительных испытаний определять оптимальные условия анализа для конкретного типа материала и предполагаемого в нем содержания кислорода. С этой целью на одной и той же пробе проводят ряд последовательных испытаний, ускоряя процесс ее восстановления увеличением температуры и (или) времени реакции вплоть до момента, когда содержание измеряемого кислорода достигнет максимального и постоянного значения. При восстановлении можно также изменять другие параметры (например металл ванны).

Для обеспечения установленных рабочих условий рекомендуется применять только имеющие сертификаты эталонные металлы (*стандартные образцы по нормативным документам*) того же типа, что и материал пробы.

Допускается использование в качестве стандартных образцов порошков оксида вольфрама (VI) и оксида эрбия (III). Перед использованием порошки прокаливают на воздухе в течение 1 ч при температуре: 350 °С — порошок оксида вольфрама; 1100 °С — порошок оксида эрбия. Приготовленные для анализа порошки оксидов вольфрама и эрбия хранят в эксикаторе не более 30 сут. Массовая доля кислорода в соответствии со стехиометрической формулой составляет: для оксида вольфрама (VI) — 20,70 %, для оксида эрбия (III) — 12,55 %. Восстановительную экстракцию кислорода для этих порошков выполняют по режиму, установленному для железного порошка.

6.2 Холостой опыт и калибровка

Холостой опыт проводят обычно при тех же условиях, которые выбраны для анализа *конкретного порошка,* но без испытываемой навески. *Холостой опыт повторяют два раза.*

Калибровку или проверку исправности прибора проводят при необходимости по инструкциям его изготовителя с использованием чистых газов (монооксида и диоксида углерода) или эталонных материалов (*стандартных образцов*) с проверенным (*аттестованным*) содержанием кислорода.

Калибровочный опыт заключается в проведении анализа двух навесок стандартного образца.

Холостой и калибровочный опыт проводят перед каждыми 10—15 определениями кислорода в металлических порошках.

Абсолютные допускаемые расхождения для холостого опыта принимаются такими же, как для порошка с массовой долей кислорода менее 0,005 %.

Результаты калибровочного опыта считают правильными, если разность измеренной и аттестованной массовых долей кислорода в стандартном образце не превышает половины допускаемого расхождения на уровне аттестованного значения. Если разность превышает указанные значения, анализ необходимо повторить.

6.3 Измерения (*анализ*) проводят в соответствии с инструкциями о работе оборудования (*установки*) при выбранных условиях по 6.1. В приложении А приведены примеры условий экстракции некоторых металлических порошков.

Требования безопасности — по ГОСТ 14316. Рекомендуемые методы определения кислорода в металлических порошках восстановительной экстракцией с хроматографической регистрацией и кулонометрическим измерением приведены соответственно в приложениях Б и В.

7 Обработка результатов испытания

7.1 Допускаемые расхождения

Расхождения двух определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

7.2 Результат измерения

Записывают среднее арифметическое двух определений, округленное в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1

Содержание кислорода (массовая доля),%	Максимально допускаемое расхождение двух определений	Округление до ближайшего значения
До 0,005	20 % от среднего значения	0,0005
Св. 0,005 » 0,010	10 % от среднего значения	0,001
» 0,010 » 0,02	То же	0,002
» 0,02 » 0,05	5 % от среднего значения	0,002
» 0,05 » 0,10	То же	0,005
» 0,10 » 0,2	»	0,01
» 0,2 » 0,5	»	0,02
» 0,5 » 1,0	»	0,05
» 1,0 » 2,0	»	0,1

При использовании для анализа более двух навесок обработка полученных результатов должна быть отображена в нормативном документе на конкретный порошок.

8 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

- ссылку на настоящий стандарт;
- все детали, необходимые для идентификации испытываемой пробы;
- метод экстракции (удаления) смазки или связки, если он применялся;
- тип используемого оборудования;
- все необходимые условия измерения (температуру, время, использование металлической ванны или капсулы и т. д.);
- результат измерений;
- все операции, не оговоренные настоящим стандартом, или те, которые считаются необязательными;
- любые случайные явления, которые могли повлиять на результаты.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Примеры условий экстракции некоторых металлических порошков

Таблица А.1

Металлический порошок	Реакционная среда	Минимальное соотношение массы ванны и массы испытываемой навески	Температура,°С[1)]
Железо, сталь	Без ванны или капсулы	—	2000
Никель, кобальт	*Без ванны или капсулы*	—	*2500*
Титан	Никелевая ванна	12:1	2100
Титан, цирконий, гафний	Платиновая капсула и платиновая ванна	20:1	2100
Молибден и вольфрам	Без ванны	—	2400
Ниобий и тантал	Никелевая и оловянная ванны	5:1	2400
Алюминий	Медная ванна	5:1	2400
Медь	Без ванны	—	1900
Смесь твердых сплавов	Железоникелевая и оловянная ванна	4:1	2400

[1)] Указанная температура является рабочей и используется при непрерывном нагреве (продолжительность нагрева от 1 до 10 мин в зависимости от содержания газа). Как правило, экстракция проводится в импульсной печи при температуре более 3000 °С. Обычно время полного прохождения реакции — от 4 до 20 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(рекомендуемое)

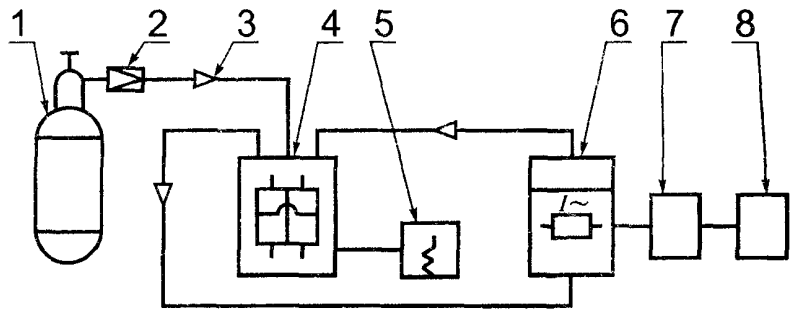
Метод определения кислорода восстановительной экстракцией с хроматографической регистрацией

Б.1 Сущность метода

Метод основан на выделении кислорода, содержащегося в металлическом порошке (независимо от формы его нахождения) в виде монооксида углерода, при кратковременном (импульсном) нагреве порошка металла в графитовом тигле до температуры 2000—2500 °С в потоке гелия с последующим измерением выделившегося монооксида — углерода с помощью газового хроматографа.

Б.2 Аппаратура и реактивы

Установка для определения кислорода, приведенная на рисунке Б.1, состоит из баллона с гелием 1, редуктора 2, газовых магистралей 3, газового хроматографа типа ЛХМ-72 4, устройства регистрации и обработки сигнала детектора газового хроматографа (хроматограф ЛХМ-72 комплектуется потенциометром КСП-4) 5, импульсной печи для восстановительного плавления 6, системы питания импульсной печи 7, устройства управления режимом работы импульсной печи 8.



1 — баллон с гелием; 2 — редуктор; 3 — газовые магистрали; 4 — газовый хроматограф типа ЛХМ-72; 5 — устройство регистрации и обработки сигнала детектора газового хроматографа; 6 — импульсная печь для восстановительного плавления; 7 — система питания импульсной печи; 8 — устройство для управления режимом работы импульсной печи

Рисунок Б.1 — Установка для определения кислорода

Нагрев тигля в импульсной печи сопротивления осуществляется прямым пропусканием тока через тигель.

Система питания импульсной печи обеспечивает формирование импульса тока через графитовый тигель с силой тока 500—600 А при напряжении на тигле 10—12 В, длительность импульса тока 5—40 с.

Тигель из графита ОС-2 по нормативному документу наружным диаметром (6 ± 0,1) мм, высотой (16 ± 0,2) мм, глубиной отверстия (13 ± 0,2) мм, толщиной стенки (1,5 ± 0,1) мм. Допускается применение тиглей других размеров и из других марок графита при условии стабильности их электросопротивления, отсутствия примесей, искажающих результаты определения, и уточнения режимов экстракции кислорода из пробы.

Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 20 г.

Секундомер.

Пинцет медицинский.

Гелий газообразный с массовой долей гелия не менее 99,985 %.

Цеолит синтетический 5А (СаА) зернистостью от 0,25 до 0,50 мм.

Стандартные образцы, для которых режим восстановительного плавления близок к режиму восстановительного плавления анализируемых проб.

Б.3 Подготовка к анализу

Перед началом анализа хроматограф готовят к работе согласно инструкции, устанавливают режим его работы и диапазон измерения.

Тигли, отобранные для анализа, дегазируют в печи импульсного нагрева при температуре 2600 °С в потоке гелия в течение 5 с.

С помощью элементов регулировки системы питания импульсной печи устанавливают температуру и время экстракции кислорода из анализируемого порошка. Температуру экстракции выбирают в соответствии с приложением А настоящего стандарта. Длительность импульса тока, нагревающего графитовый тигель, для тиглей размерами, указанными в Б.2, при экстракции кислорода из всех порошков устанавливают равной (5 ± 0,2) с.

В соответствии с 6.2 настоящего стандарта выполняют измерения с дегазированными тиглями без металлических порошков (холостой опыт) и измерения с порошком стандартного образца (градуировочный опыт).

По полученным данным вычисляют градуировочный коэффициент К, г/мм², по формуле

$$K = \frac{c\, m_1}{(S_1 - S_0)\, 100}, \qquad (Б.1)$$

где c *— массовая доля кислорода в стандартном образце;*

m_1 *— масса навески стандартного образца, г;*

S_1 *— площадь пика монооксида углерода, определенная по хроматограмме при анализе стандартного образца, мм²;*

S_0 *— площадь пика монооксида углерода, определенная по хроматограмме при холостом опыте, мм².*

Допускается вместо значения площади использовать значение высоты пика хроматограммы. В этом случае градуировочный коэффициент измеряют в граммах на миллиметр.

Массу навески определяют по ориентировочной массовой доле кислорода в анализируемом порошке в соответствии с выбранным диапазоном измерения хроматографа по таблице Б.1.

Таблица Б.1

Массовая доля кислорода, %	Диапазон измерения хроматографа	Масса навески, г, не менее
До 0,005	1:8	0,9
Св. 0,005 » 0,010	1:8	0,5
» 0,01 » 0,10	1:8	0,3
» 0,1 » 2,0	От 1:16 до 1:32	0,1

Б.4 Проведение анализа

Анализируемый порошок помещают в предварительно дегазированный и взвешенный тигель. Взвешивают тигель с порошком, определяют массу навески по разности масс тигля с порошком и пустого тигля.

Тигель с анализируемым порошком устанавливают в печь импульсного нагрева между электродами. Потоком гелия (или другого инертного газа) продувают камеру печи в течение 1—2 мин для удаления воздуха, затем переключают газ-носитель на хроматограф и продолжают продувку до полного вытеснения воздуха из системы. Отсутствие воздуха в системе контролируют по стабилизации линии хроматограммы.

Нагревают тигель с навеской одним импульсом тока. Параметры температуры и продолжительность нагрева — в соответствии с Б.3.

Б.5 Обработка результатов

Б.5.1 Массовую долю кислорода X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(S_2 - S_0)\, 100}{m_2} K, \qquad (Б.2)$$

где S_2 *— площадь пика монооксида углерода на хроматограмме, мм²;*

S_0 *— площадь пика монооксида углерода на хроматограмме при холостом опыте, мм²;*

m_2 *— масса навески анализируемого порошка, г;*

K *— градуировочный коэффициент, г/мм².*

Б.5.2 Абсолютные расхождения двух определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1 настоящего стандарта.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(рекомендуемое)

Метод определения кислорода восстановительной экстракцией с кулонометрическим измерением

В.1 Сущность метода

Метод основан на выделении кислорода, содержащегося в металлических порошках в виде монооксида углерода, при кратковременном (импульсном) нагреве порошка в графитовом тигле в потоке аргона с последующим доокислением монооксида углерода до диоксида углерода и измерении массовой доли диоксида углерода кулонометрическим титрованием.

В.2 Аппаратура и реактивы

Анализатор АК 7516П. Допускается использование анализатора АК 7516.

Графитовые тигли, реактивы, растворы и газы в соответствии с техническим описанием анализатора.

Стандартные образцы в соответствии с Б.2.

В.3 Подготовка к анализу

Устанавливают рекомендуемый режим анализа металлических порошков: температура — в соответствии с приложением А настоящего стандарта, длительность нагрева — 40 с.

Режим дегазации графитового тигля: температура — 2600 °С, длительность нагрева — 60 с.

Масса навески — от 0,3 до 1,2 г.

В.4 Проведение анализа

Анализ проводят в соответствии с техническим описанием анализатора.

В.5 Обработка результатов

В.5.1 Массовую долю кислорода при каждом определении считывают по цифровому табло анализатора.

В.5.2 Абсолютные расхождения результатов двух определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1 настоящего стандарта.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(справочное)

Перечень приборов для измерения массовой доли монооксида или диоксида углерода

Таблица Г.1

Наименование прибора	*Предприятие (фирма)-производитель*
АК 7516, АК 7516П	*НПО «Черметавтоматика»*
RO 16, 17, 116, 316, 416	*«Леко», США*
ТС-136, 436, 30, 36	*«Леко», США*
ЕАО 220, 202	*«Бельцерс», Лихтенштейн*
D-mat 353, OSA-mat 353	*«Штроляйн», ФРГ*
ON-mat 822, 812, 821, 850	*«Штроляйн», ФРГ*
Примечание — Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных приборов.	

УДК 621.762:006.001.4:006.354 МКС 77.160 В59 ОКСТУ 1759

Ключевые слова: металлический порошок, определение кислорода, метод восстановительной экстракции, аппаратура, материалы, отбор проб

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *О.В. Арсеевой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 26.03.2001. Подписано в печать 10.05.2001. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд.л. 1,00.
Тираж 340 экз. С 746. Зак. 405.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru