



# 金属粉末中氧含量的测定及 国家标准GB4164-84简介

薄雅贤

(北京市粉末冶金研究所)

**【摘要】** 叙述了国际上测定金属粉末中氧含量的几种常用方法,各种方法所得结果及其在工艺上的作用。详细介绍了《金属粉末中可被氢还原氧含量的测定》国家标准(GB4164)与现行国际及各国相应标准的比较。GB4164—84具有能消除碳干扰、应用范围广、氢气净化效果好及测定速度快的优点。

金属粉末中的氧含量对于粉末及其制品的性能有直接影响,是一个重要参数。例如在铁粉中,氧的存在会降低铁粉的压缩性,使铁-碳烧结材料的压坯尺寸增大,烧结时难以控制制品尺寸,并使烧结材料的密度、含碳量和物理、机械性能降低以及金相组织变坏。因此,准确而迅速地测定金属粉末中的氧含量,对于控制生产工艺,提高制品质量是极为重要的。

对于金属粉末中氧含量的测定,国际上有多种方法,现将国家标准GB4164-84与国际及各国的相应标准介绍如下。

## 一、几种不同的测氧方法

### 1. 特殊方法

如活化分析或质谱分析,可直接用来测定氧含量。

### 2. 分离法

(1)溶解氧化物相:是先用化学方法将氧化物相溶解,使与金属相分离,再测定氧化物相的含量。如测定铜粉中的氧,由于氧化铜可被盐酸溶解,而金属铜不能,故可用盐酸将氧化铜溶解而分离出来。

(2)溶解金属相:是利用一些金属可被

某物质溶解,而其氧化物则不能的特点,而将氧化物以残渣的形态测定出来。如铝粉,其中的铝可被溴-甲醇所溶解,而不被溶解的氧化铝以残渣的形式被测定出来。

### 3. 还原法

根据还原剂的不同可分为氢还原法及碳还原法两大类。

(1)氢还原法:常用的方法有:

a. 氢中失重法:即测定样品在一定温度下被氢气还原后失去重量的方法。该方法作为国际标准(ISO4491)在国际上已使用多年。

b. 氢损-碳损法:是将氢损减去碳的损失量作为氧的含量。目前苏联对于高碳粉末试样采用这种方法测定(见ГОСТ16412-70)。

c. 氢气还原-重量法:是用五氧化二磷或高氯酸镁等吸水剂将用氢气还原氧化物所生成的水吸收,通过称量水的重量来计算氧的含量。法国曾采用这种方法(见NF A95-200)。

d. 氢气还原-卡尔菲休溶液吸收法:是以氢气还原金属氧化物所生成的水与卡尔菲休试剂定量反应,以消耗试剂的体积来计算氧的含量。现行国际标准ISO4493-81及我国国家标准GB4164-84采用这种方法。

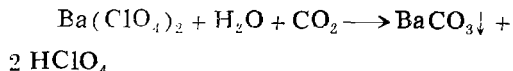
(2)碳还原法:是在高温下以碳为还原剂将金属氧化物还原,测定所生成二氧化碳的含量。常用的方法有:

a.真空融熔法:是将生成的一氧化碳经氧化生成二氧化碳,此二氧化碳被液氮固化后,排出载气及其他气体,再将二氧化碳扩散于已知容积的真空测量系统中测量其压力,根据体积、温度、压力等数据计算其氧含量。

这种方法适用于各种熔炼金属中微量氧(包括气态夹杂氧)的测量。测量时需取微量样品,由于金属粉末中一般氧含量较高以及由于粉末颗粒度不同氧含量的不均匀,因此测定的氧含量偏析很大,不适用于较高氧含量的测定。

#### b.脉冲一座仑法

是将生成的一氧化碳被净化的氩气冲载通过氧化铜管而被氧化成二氧化碳,二氧化碳被载气带入吸收杯,被过氯酸钡溶液吸收,反应式为



所生成的过氯酸被氢氧化钡中和而削弱了溶液的碱性。该反应过程实际上是将二氧化碳转换成吸收液pH值的变化。该值变化导致了电解电流的变化,故可根据库仑值计算氧含量。这种方法测量范围广,可测定高氧含量样品,测定速度快,重现性好。

此外,还有色谱法、热导率法和吸收法等。

## 二、几种测氧方法的测量结果及其在工艺上的作用

### 1.表示测量结果的几种不同概念

以上几种测氧方法的测量结果以三种不同的概念——“氢损”、“可被氢还原氧”和“全氧”来表示。

#### (1)“氢损”值

是指粉末样品在氢气流中高温处理时失去的重量,除包含可被氢还原的金属氧化物中的氧以外,还包含:吸附的水份及气体;低

熔点金属如铅、锡和镉等;一些与氢生成挥发性物质而挥发掉的非金属元素如氮、磷、硫、碳等(可部份或全部失去,但挥发量并不固定)。因此,“氢损”值只是氧含量的近似值。

对于很纯的金属粉末如铜、钴、钨、钼、镍和银等,这种方法与其他方法所得结果极为近似。

#### (2)“可被氢还原氧含量”的值

是根据粉末中氧化物被氢还原后生成的水量计算氧含量。所得结果可以确切地表示可以被氢还原的金属氧化物中的氧含量。对于纯铜、钴、钨、钼、镍和银等粉末,此值与“氢损”和“全氧”值相等。而对于复杂粉末,如还原铁粉和合金钢粉,此值只代表可被氢还原金属氧化物中的氧,而不包含不能被氢还原的氧化物,如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2$ 等中的氧。

#### (3)“全氧”值

指粉末中所有氧化物中氧的总量。

### 2.几种测量结果在工艺上的作用

对于纯铜、钨、钼、镍、钴和银等可被氢完全还原的金属粉末,三个方法所给出的值相等,每种方法所得结果均可代表粉末氧化的程度。

对于还原铁粉,由于其组成可能为:①零价铁:还原铁粉的主体;②氧化铁: $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;③各种合金元素:锰、铜、硅和钼等;④非金属元素:碳、硫、磷和氮等;⑤酸不溶残渣中的氧化物: $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 等;⑥吸附气体及吸湿水份。因此,三种结果所包含的内容可能是:

“氢损”:包括第②、⑥项中的氧,第④项中的部分或全部;“可被氢还原氧”:包括第②项中的氧;“全氧”:包括第②项及第④项氧化物中的氧。显然,三种方法所测结果在数值上有较大的差别。

在铁粉及铁基制品的生产过程中,为了正确地控制工艺过程,有三个环节需要掌握

氧的含量。

(1) 铁粉生产过程: 还原铁粉是用碳还原铁鳞或铁砂中的氧化物生产的, 需要知道原料中可被还原的氧含量, 才能恰当的控制配碳量。

(2) 铁粉质量检测: 铁粉的氧化程度是制定生产工艺的重要依据, 所测“可被氢还原氧含量”数值的高低, 可确切说明铁粉还原的程度, 是否能够满足质量要求。

(3) 铁基制品生产过程: 在用铁粉生产铁基制品时, 为了使制品得到预期的含碳量, 并将还原铁粉中的氧化铁还原, 必须知道铁粉中的氧含量, 以便正确地计算配碳量。

以上三个环节的氧含量都是指“可被氢还原氧”, 也就是铁粉中氧化铁的氧含量。而不是“氢损”及“全氧”。因为“氢损”及“全氧”高于“可被氢还原氧”, 所以不能按其配碳, 否则会造成配碳量偏高的结果。

### 三、几种以氢为还原剂测氧方法的准确度及测定速度的比较

#### 1. 准确度的比较

表1

四种以氢为还原剂测定氧含量的方法比较

样品编号	样品含碳量 %	标准氧含量 %	氢损	ISO4491—78 JISH2601—70 ASTME159—68 NF A95—200	氢损—碳损 苏ГОСТ 16412—70			可被氢还原氧			
					碳损 %	结果 %	相对误差 %	ISO4493—81		GB4164—84	
								结果%	误差%	结果%	误差%
1	0.03	1.00	1.01	1	0.016	0.95	5	0.98	2	1.00	0
2	0.08	2.41	2.57	6.2	0.081	2.49	3.3	2.31	4.2	2.32	3
3	0.08	0.45	0.49	10	0.055	0.44	2	0.38	15.5	0.43	4.4
4	0.11	0.73	0.89	10	0.047	0.75	2.5	0.67	8.2	0.73	2.7
5	0.17	1.81	1.95	8	0.17	1.78	1.7	1.58	12.7	1.76	2.7
6	0.20	0.43	0.60	39	0.052	0.55	22	0.36	16.3	0.44	2.3
7	0.60	2.80	3.48	24	0.288	3.19	14	2.47	11.8	2.76	1.7
8	0.24	0.43	0.73	70	0.093	0.64	49	0.33	27.9	0.46	7
9	0.28	0.25	0.60	140	0.18	0.42	68	0.15	49	0.24	4
10	0.37	0.61	1.02	70	0.288	0.75	20	0.29	52.5	0.60	1.6

上述以氢为还原剂的几种方法, 若用来测定纯铜、钴、钼、钨、镍和银等粉末中的氧含量, 所得结果应该相等, 若用于复杂粉末, 则会出现不同的误差。表1是几种方法的测试结果。取10种含碳、含氧量不同, 产地不同的铁粉, 分别用“氢中失重法”(ISO 4491), “氢损—碳损法”(ГОСТ-16412-70), “氢气还原—卡尔菲休滴定法”(ISO4493-81) 及我国标准GB4164-84四种不同的方法进行测试比较。

表中的标准氧含量是将样品用氢还原后, 所得还原气氛中水、一氧化碳及二氧化碳中总的氧含量。从测定结果看, “氢损”法所得数值大于样品的标准氧含量, 误差较大; ISO4493法, 在碳超过0.08%时产生较明显的负误差; 而我国GB4164-84法, 误差很小, 满足生产要求。

#### 2. 测定速度的比较

表2是几种标准方法测定一个试样所需的时间, 结果相差很大, 以GB4164-84所需时间最短。

表2

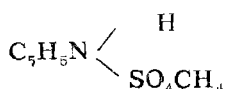
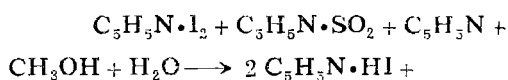
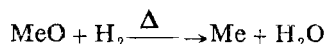
几种标准方法测定试样所需的时间

测定方法	采用标准	还原时间 分	完成一个样品约需时间 分
氢 碳	日本JIS H2601—70	60	90
	美国ASTME159—68	60	100
	苏联ГОСТ 16412—70	90	150
	法国NF A95—200	60	150
	国际标准ISO4491—78	60	120
氢损—碳损	苏联ГОСТ 16412—70	90	150
重量法	法国NF A95—200	60	150
氢气还原—卡尔	国际标准ISO4493—81	20	50
菲体滴定法	中国标准GB4164—84	5—10	5—10

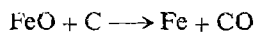
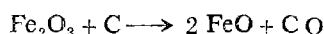
#### 四、GB4164—84《金属粉末中可被氢还原氧含量的测定》简介

我所于1966年开始对金属粉末测氧方法进行试验研究,本方法及为其而设计的测氧仪于1974年通过正式鉴定。根据这种方法,于1976年制定了机械工业部铁粉测氧标准JB 2245-77,于1984年制定了金属粉末测氧的国家标准GB4164-84。

GB4164-84的原理是基于金属粉末中可以被氢还原的各种氧化物,在一定温度下,被纯净的氢气还原生成水,所生成的水与卡尔—菲体试剂定量反应,根据所消耗试剂的体积即可计算样品中的氧含量。

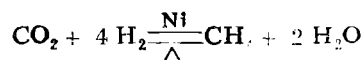
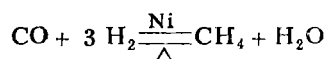


铁粉中的碳与氧化铁在一定温度下可生成一氧化碳及二氧化碳。



以上反应所生成的一氧化碳及二氧化碳不能被试剂吸收,因此造成测定结果偏低。

为了消除碳的干扰,可以使还原气通过保持在一定温度的镍触媒,让一氧化碳及二氧化碳转化成水,转化之水与还原气氛中的水同时被试剂吸收,从而消除了测定误差。



GB4164-84的优点是:

##### 1. 能消除碳干扰, 应用范围广

在测定铁粉中的氧含量时,为了证实存在着碳的干扰,曾进行如下实验:将含碳量和含氧量不同的各种铁粉进行还原,将还原后的混合气体进行色谱分析,得到一氧化碳及二氧化碳的含量,根据一氧化碳及二氧化碳中的氧含量即可换算成“氧损失量”。所得数据见表3。

从表3可见,在各铁粉的还原气氛中都存在着多少不等的一氧化碳和二氧化碳,故给氧含量的测定造成了误差,高碳低氧样品的误差就更大。

为了消除碳对测定氧含量的干扰,在测氧仪还原管的出口端接一个装有镍触媒的转化装置,使还原生成气通过时,气氛中的水能不受损失地全部通过(见表4),而还原气氛中的一氧化碳及二氧化碳能迅速地转化为甲烷及水,其转化率见表5。

表3

各铁粉的氧损失量

铁粉产地	C <sub>总</sub> %	氧含量 %	色谱法测氧损 %	氧损失 %
上 海	0.03	1.00	0.024; 0.021	2.1—2.4
晋 江	0.08	2.41	0.091; 0.108	3.8—4.5
口 泉	0.08	0.45	0.076; 0.067	14.9—16.9
鞍 山	0.11	0.73	0.062	8.4
天 津	0.17	1.81	0.227	12.6
阳 泉	0.20	0.43	0.07	16.3
天 津	0.60	2.80	0.16	5.7
武 汉	0.24	0.43	0.112	26.0
武 钢	0.17	0.52	0.124	23.8
益 阳	0.28	0.25	0.095	38.0
燕 石	0.37	0.61	0.29; 0.36	47.5—59

表4

序 号	酒石酸钠重 %	相当加入水量 g	测定水量 g	误 差 g
1	0.04395	0.006883	0.006238	-0.00065
2	0.06024	0.009434	0.009382	-0.00005
3	0.08107	0.01270	0.01248	-0.00022
4	0.10322	0.01616	0.01619	+0.00003
5	0.12048	0.01887	0.01917	+0.00038
6	0.14140	0.02214	0.02232	+0.00018
7	0.16048	0.02513	0.02516	+0.00003

注：酒石酸钠的理论含水量为15.66%，称取并将其放入170℃左右的脱水炉内，使其释放出结晶水，而达到加入已知水的目的。

表5

序 号	CaCO <sub>3</sub> 量 g	相当CO <sub>2</sub> 量 g	相当H <sub>2</sub> O量 g	测得H <sub>2</sub> O量 g	差 值 g
1	0.00556	0.002246	0.0020	0.0025	+0.0005
2	0.01095	0.004818	0.0039	0.0037	-0.0002
3	0.02195	0.00966	0.0079	0.0079	0
4	0.03013	0.01326	0.0108	0.0114	+0.0006
5	0.03984	0.01753	0.0143	0.0143	0
6	0.05116	0.0225	0.0184	0.0187	+0.0003
7	0.06115	0.0269	0.0220	0.0225	+0.0005

注：试验中采取高温下(约800℃)分解碳酸盐时取得标准二氧化碳的方法。

## 2. 氢气净化效果好

由于测氧时是利用氢气作还原剂, 也作为载气, 因此氢气的纯度是很重要的。

对于氢气, 国际标准ISO4493所采用的是—般净化方法, 净化效果不好, 在测试样品前, 要测定—定时间内的水含量(称空白值), 此空白值要从测定结果中扣除。因此对任何样品都必须规定固定的还原时间(20分钟), 以便从测定结果中减去相同时间的空白值, 从而加长了测试时间。

我国国家标准采用105催化剂—5A分子筛熔接式净化装置对氢气进行净化, 净化后可得到高纯氢, 其中的水含量可忽略不计, 不需要测空白值, 操作简便。

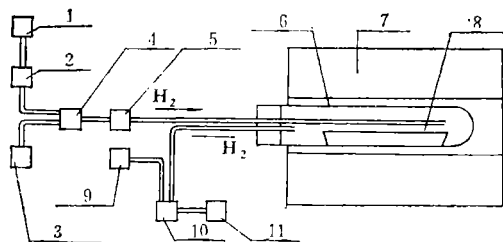


图1 ISO4493测氧装置示意图

1. 氢气源; 2. 氢气净化器; 3. 氮气源; 4. 气体转换阀; 5. 氢气干燥器; 6. 还原管; 7. 还原炉; 8. 舟皿  
9. 滴定管; 10. 滴定烧杯; 11. 电检测器

## 3. 测定速度快

测定速度是衡量测试方法水平的重要标志。该标准测定一个样品只需5—10分钟, 而ISO4493约需50分钟。

两种方法测定速度的差别是由于仪器的还原管结构设计的不同。ISO4493采用的是—端封闭, —端开口式还原管。氢气进出口在同一端, 在高温通氢情况下, 为防止爆鸣, 不允许拔掉塞子取换样品, 只能将石英管从炉膛内拉出待冷却至室温时才可更换样品(图1), 因此测定周期长。而我国标准是用两端开放式还原管, —端进气, —端出气, 可以在高温通氢的情况下更换样品(图2), 因此测定速度大大超过了国际标准。

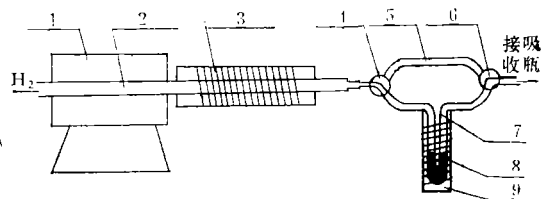


图2 GB4164—84测氧装置示意图

1. 氢气还原炉; 2. 石英管; 3. 标准炉; 4, 6. 三通活塞; 5. 内径5-6mm玻璃管; 7. 玻璃U形管; 8. 镍触媒; 9. 小电炉、附测温调温装置

## A BRIEF INTRODUCTION OF DETERMINATION OF OXYGEN CONTENTS IN METAL POWDERS AND NATIONAL STANDARD GB4164-84

BO Yaxian

(Beijing Research Institute of Powder Metallurgy)

**ABSTRACT** Several conventional and international methods for determining oxygen contents in metal powders the values obtained by these methods and their effects on technology have been described. A detail comparison has been made between the national standard GB 4164-84 «Determination of Reducible Oxygen Contents by Hydrogen in Metal Powders» and the current international and corresponding standards in various countries. GB4164-84 has the advantages of eliminating interference from carbon, wide range of applications, good efficiency of purification of hydrogen gas and rapid determination.