ICS 77.160

CCS H 71

|  |
| --- |
|       |

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T ×××××—××××

|  |
| --- |
|       |

硼及硼复合粉热值测定方法

Determination of combustion heat value of boron and boron composite powder

|  |
| --- |
|  |
|   |

×××× - ×× - ××发布

×××× - ×× - ××实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前  言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：矿冶科技集团有限公司、四川弘博新材料科技股份有限公司、深圳市注成科技股份有限公司、北矿新材科技有限公司、北京理工大学。

本文件主要起草人：阴荫，张思源，王彦军，殷柳，刘梦梦，张越，朱艳丽。

硼及硼复合粉热值测定方法

1. 范围

本文件规定了氧弹量热法测定硼及硼复合粉的热值。

本文件适用于硼及硼复合粉热值的测定。

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 方法提要

本文件所使用的氧弹量热法包含两种测试方法，直接测量法和助剂促燃法，直接测量法测定硼粉及硼复合粉直接燃烧的热值，助剂促燃法是通过添加助燃剂测定硼粉完全燃烧的热值。该两种方法具体如下：

a)直接测量法

称取一定质量的硼粉或硼复合粉，装入不锈钢氧弹内的燃烧皿中，使试样在压缩氧气的氛围内燃烧，通过燃烧过程产生的温升，计算可得硼粉或硼复合粉热值。

b)助剂促燃法

称取一定质量比例的硼粉和助燃剂（聚四氟乙烯微粉和石蜡），混合均匀，随后从混合试样中称取适量样品装入不锈钢氧弹内的燃烧皿，使试样在压缩氧气内燃烧，通过燃烧过程产生的温升，计算其燃烧时所产生的热量，根据混合比例，扣除助燃剂反应产生的热量，计算可得硼粉热值。

1. 试剂或材料

除非另有说明，分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682要求的实验室三级水及以上纯度的水。

5.1 苯甲酸（基准量热物质）。

5.2 乙酸乙酯。

5.3 聚四氟乙烯微粉。

5.4 石蜡（58号）。

5.5 氧气：纯度不小于99.9%

1. 仪器设备

6.1 氧弹量热计。

6.2 磁力搅拌器（或功能相当的加热搅拌装置）。

6.3 真空干燥箱。

1. 样品

 样品按接收态测试，应密封储存。

1. 仪器热容量标定

8.1 测定

仪器的热容量需要通过在相似条件下燃烧一定量的基准物质苯甲酸来确定。

8.1.1 称取1.0 g~1.2 g苯甲酸置于燃烧皿中，记录苯甲酸质量*m*1。

8.1.2 取一段已知质量的点火丝（在点火丝材质、直径一致的情况下，保证每次试验点火丝长度误差不超过0.2 mm），把两端分别接在氧弹的两个电极上。

8.1.3 震动试样和燃烧皿，使试样均匀平铺在燃烧皿中。弯曲点火丝接触试样，并注意勿使点火丝接触到燃烧皿，以免形成短路导致点火失败。

8.1.4 往氧弹中加入10 mL蒸馏水，小心拧紧氧弹盖，注意避免燃烧皿和点火丝的位置因受震动而改变。往氧弹中缓缓充入氧气（5.5），直至压力达到1.0 MPa~2.0 MPa后，持续充气时间不得少于15 s。

8.1.5 放入氧弹量热计中进行标定测试，保证标定过程中氧弹不存在漏气现象。

8.1.6 测试分为初期、主期和末期三个阶段。

初期：样品燃烧前的阶段，在这一阶段观测和记录周围环境和量热体系在试验开始温度下的热交换关系，初期初始温度记为*T*0；

主期：从点火开始至传热平衡阶段，主期初始温度记为*t*0。记录主期中每半分钟温度上升不小于0.3K的半分钟间隔数*a*，第一个不管温度升高多少都计入*a*值中。主期结束时温度记为*t*n。

末期：用于观察试验后期的热交换关系，若终点时不能观察到温度下降（内筒温度低于或略高于外筒温度时），可以随后连续5 min内温度读数增量（以1 min为间隔）的平均变化不超过0.001℃时的温度为终点温度，末期最终温度记为*Tn*。

8.1.7 测试结束后，取出氧弹，并放气，打开氧弹，仔细观察弹筒和内部电极、内壁是否出现烧蚀，若有，试验作废。得到苯甲酸的热值*Q*，仪器热容量的值*E。*

8.2 冷却校正值的计算

量热体系与环境（外筒）之间的热交换，用冷却校正公式进行校正，按照公式（1）计算冷却校正值*C*:

$C=\frac{a}{2}\left(V\_{0}+V\_{n}\right)+\left(n-a\right)V\_{n}$………………..（1）

式中：

*a*——主期中每半分钟温度上升不小于0.3℃的半分钟间隔数，第一个不管温度升高多少都计入a值中；

*V0*——初期温度变化率$V\_{0}=\frac{T\_{0}-t\_{0}}{300}$，单位为摄氏度每秒(℃/s)，T0、t0为初期、主期初温，单位为摄氏度（℃）；

*Vn*——初期温度变化率$V\_{n}=\frac{t\_{n}-T\_{n}}{300}$，单位为摄氏度每秒(℃/s)，tn、Tn为主期、末期末温，单位为摄氏度（℃）；

*n*——由点火到终点的温度间隔数

8.3测定结果的计算

按照公式（2）计算仪器热容量：

$E=\frac{Q∙m\_{1}+q\_{1}+q\_{n}}{t\_{n}-t\_{0}+C}$………………..（2）

式中：

*E*——仪器热容量，单位为焦耳每摄氏度（J/℃）

*Q*——苯甲酸的热值，单位为焦耳每克（J/g）

*m*1——苯甲酸质量，单位为克（g）

*q*1——点火丝热值，单位为焦耳（J）

*q*n——硝酸生成热，单位为焦耳（J），*qn=0.0015Q*

*t*n——主期末温（第一次出现下降时的温度），单位为摄氏度（℃）

*t*0——主期初温（点火时的温度），单位为摄氏度（℃）

*C*——冷却校正值，单位为摄氏度（℃）

1. 试验步骤

9.1 直接测试法

* + 1. 试料

称取0.3 g~0.5 g样品（7），记录样品质量*m，*精确至0.0001 g。

* + 1. 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

* + 1. 测定

9.1.3.1 将试料（9.1.1）置于燃烧皿中，取一段已知质量的点火丝在点火丝材质、直径一致的情况下，保证每次试验点火丝长度误差不超过0.2 mm，把两端分别接在氧弹的两个电极上。通过质量计算出点火丝热值*q*1。

9.1.3.2 震动试样和燃烧皿，使试样均匀平铺在燃烧皿中。弯曲点火丝接触试样，并注意勿使点火丝接触到燃烧皿，以免形成短路导致点火失败。小心拧紧氧弹盖，注意避免燃烧皿和点火丝的位置因受震动而改变。

9.1.3.3 往氧弹中缓缓充入氧气（5.5），直至压力到1.0 MPa~2.0 MPa后，持续充气时间不得少于15 s。

9.1.3.4 把氧弹放入装好水的内筒中，如氧弹中无气泡漏出，则表明气密性良好，即可把内筒放在热量计中的绝缘支架上；如有气泡出现，则表明漏气，应找出原因并纠正，重新充气。将氧弹放入氧弹量热计中进行试料燃烧热值的测试。

9.1.3.5 测试阶段按照8.1.6进行。

9.1.3.6 测试结束后，取出氧弹，并放气，打开氧弹，仔细观察弹筒和内部电极、内壁是否出现烧蚀，若有，试验作废。最终得到试样弹筒发热量*Qm*，即试样的燃烧热值。

* + 1. 测定结果的计算

按照公式（3）计算弹筒发热量：

$Q\_{m}=\frac{E∙\left(t\_{n}-t\_{0}+C\right)-q\_{1}}{m}$………………..（3）

式中：

*Qm*——分析试样的弹筒发热量，单位为焦耳每克（J/g）

*E*——仪器热容量，单位为焦耳每摄氏度（J/℃）

*tn*——主期末温（第一次出现下降时的温度），单位为摄氏度（℃）

*t0*——主期初温（点火时的温度），单位为摄氏度（℃）

*C*——冷却校正值，单位为摄氏度（℃）

*q1*——点火丝热值，单位为焦耳（J）

*m*——试样质量，单位为克（g）

计算结果保留到个位数，数值修约按照GB/T 8170的规定执行。

9.2 助剂促燃法

9.2.1样品的制备

称取2.00±0.05 g硼粉样品（7），1.75±0.05 g聚四氟乙烯微粉（5.3）和1.25±0.05 g石蜡（5.4），将所有试样都置于烧杯中，以乙酸乙酯（5.2）作为溶剂，制成混合溶液体系。烧杯中放入磁子，置于磁力搅拌器上加热搅拌，设定温度70 ℃。待烧杯中溶剂蒸干后，放置真空烘箱中烘干2 h，得到助剂与硼粉均匀混合的粉末。从混合粉末中取0.3 g~0.5 g，精确至0.0001 g，按混合比例计算得到样品中硼粉（7）的质量*m*2，聚四氟乙烯微粉（5.3）质量*m*3，石蜡（5.4）质量*m*4。

9.2.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

9.2.3 空白试验

随同试料做空白试验，以直接测试法测试石蜡（5.4）热值记为*Q*4。

9.2.4样品测试

样品测试按照9.1.3的要求进行。

9.2.5结果计算

四氟乙烯微粉与硼粉发生以下反应：

$4B+3-\left[-C\_{2}F\_{4}-\right]\_{n}- +6O\_{2} =4BF\_{3}+6CO\_{2}$……（4）

按照公式（5）计算样品中四氟乙烯微粉与硼粉的反应放热：

$Q\_{3}=-m\_{3}∙∆H$……………...................（5）

式中：

*Q*3——四氟乙烯微粉与硼粉的反应放热，单位为焦耳每克（J/g）

*m*3——聚四氟乙烯微粉质量，单位为克（g）

*△H*——反应（5）的标准生成焓，-14710，单位为焦耳每克（J/g）

按照公式（6）计算样品中硼的燃烧热值：

$Q=\frac{Q\_{m}-Q\_{3}-Q\_{4}+\frac{4m\_{3}∙M\_{B}}{3M\_{C\_{2}F\_{4}}}∙Q\_{B}}{m\_{2}}$……………………….…..（6）

式中：

*Q*——样品中硼的燃烧热值，单位为焦耳每克（J/g）

*Q*m——分析试样的弹筒发热量，单位为焦耳每克（J/g）

*Q*3——四氟乙烯微粉与硼粉的反应放热，单位为焦耳每克（J/g）

*Q*4——石蜡的热值，单位为焦耳每克（J/g）

*m*3——聚四氟乙烯微粉质量，单位为克（g）

*M*B——硼的相对原子质量，10.81，单位为1

*M*C2F4——四氟乙烯的相对分子质量，100.0，单位为1

*Q*B——硼粉燃烧的理论热值，58830，单位为焦耳每克（J/g）

*m*2——硼粉质量，单位为克（g）

1. 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%，重复性限（r）按表1数据采用线性内插法求得：

表1 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 燃烧热值/（J·g-1） | 25844.4 | 18827.6 | 24283.4 | 48984.3 |
| *r* / （J·g-1） | 280.05 | 245.66 | 296.93 | 452.77 |

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（R），超过再现性（R）的情况不超过5%，再现性（R）按表2数据采用线性内插法求得：

表2 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 燃烧热值/（J·g-1） | 25844.4 | 18827.6 | 24283.4 | 48984.3 |
| *r* / （J·g-1） | 289.16 | 265.41 | 310.62 | 460.74 |

1. 试验报告

试验报告至少应包括下列内容：

 a）试验对象;

b）本文件编号；

c）分析结果及其表示；

d）与基本分析步骤的差异；

e）观察到的异常现象；

f）试验日期。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

附 录 A

（资料性）

精密度试验原始数据

精密度数据是由5家实验室对总硼含量的3~4个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的总硼含量在重复性条件下独立测定9次。测定的原始数据见表A.1。

表A.1 精密度试验原始数据（J·g-1）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | 样品水平 | 测定次数 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | 硼粉 | 25771 | 25918 | 25627 | 25339 | 25901 | 26167 | 25913 | 25657 | 26169 |
| 硼镁复合粉 | 18974 | 18996 | 18543 | 19016 | 18962 | 19023 | 18389 | 18865 | 19011 |
| LiF复合硼粉 | 24614 | 23859 | 24074 | 24376 | 24562 | 24056 | 23998 | 24338 | 24651  |
| 加助剂硼粉 | 48865 | 48997 | 49542 | 48124 | 48795 | 49089 | 48802 | 48817 | 49571 |
| 2 | 硼粉 | 25955 | 25987 | 26101 | 25574 | 25913 | 25881 | 25313 | 25734 | 26305 |
| 硼镁复合粉 | 19316 | 18992 | 19302 | 18837 | 18715 | 18743 | 18971 | 18824 | 19021 |
| LiF复合硼粉 | 24784 | 24618 | 23972 | 23988 | 24315 | 24543 | 24271 | 23977 | 24183 |
| 加助剂硼粉 | 48972 | 48906 | 48411 | 49062 | 48829 | 49643 | 48384 | 49681 | 49070 |
| 3 | 硼粉 | 25654 | 26461 | 25450 | 25862 | 25758 | 25912 | 26003 | 25939 | 25783  |
| 硼镁复合粉 | 18629 | 18498 | 18387 | 18637 | 18935 | 19020 | 18903 | 18726 | 19076 |
| LiF复合硼粉 | 24487 | 24234 | 24384 | 24410 | 23933 | 24219 | 24903 | 24726 | 24607 |
| 4 | 硼粉 | 26002 | 25782 | 25997 | 26302 | 25841 | 25527 | 25945 | 25417 | 25668 |
| 硼镁复合粉 | 18965 | 19028 | 18803 | 18757 | 18135 | 19046 | 18835 | 18826 | 18797 |
| LiF复合硼粉 | 24413 | 23928 | 24541 | 23957 | 24334 | 23906 | 24668 | 24221 | 23918 |
| 加助剂硼粉 | 49086 | 48247 | 49146 | 48627 | 48779 | 49308 | 49486 | 48697 | 49645 |
| 5 | 硼粉 | 25979 | 26086 | 26132 | 25946 | 25239 | 26094 | 25692 | 25644 | 25668 |
| 硼镁复合粉 | 18826 | 18947 | 18631 | 18635 | 18173 | 19081 | 18890 | 18726 | 18836 |
| LiF复合硼粉 | 23926 | 24647 | 23963 | 24516 | 23848 | 24515 | 23946 | 24315 | 24093 |
| 加助剂硼粉 | 48741 | 49066 | 48897 | 49682 | 48385 | 49214 | 49491 | 48572 | 49451 |