

ICS 77.120.99
CCS H 16



中华人民共和国国家标准

GB/T5124.2-20XX

代替 GB/T5124.2-2008

硬质合金 化学分析方法 不溶(游离)碳量的测定 重量法和气体容量法

Methods for chemical analysis of hardmetals

Determination of insoluble(free)carbon content

Gravimetricmethods and gas volumetric method

(ISO 3908: 2009, HardmetalsDetermination of insoluble (free)
carbon content, NEQ)

(预审稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

国家市场监督总局
国家标准化管理委员会

发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第一部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。本文件参考 ISO 3908:2009《硬质合金 不溶(游离)碳量的测定 重量法》起草，一致性程度为非等效采用。

本文件为 GB/T 5124《硬质合金化学分析方法》的第 2 部分，《硬质合金化学分析方法》分为四个部分：

GB/T 5124.1 硬质合金化学分析方法 总碳量的测定 重量法和气体容量法

GB/T 5124.2 硬质合金化学分析方法 不溶(游离)碳量的测定 重量法和气体容量法

GB/T 5124.3 硬质合金化学分析方法 第 3 部分 钴量的测定 电位滴定法

GB/T 5124.4 硬质合金化学分析方法 第 4 部分 钛量的测定 过氧化氢分光光度法

本文件代替 GB/T 5124.2-2008《硬质合金化学分析方法 不溶(游离)碳量的测定 重量法》，与 GB/T 5124.1-2008 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了“范围”（见第 1 章, 2008 年版的第 1 章）；
- b) 增加了“气体容量法”（见 4.2）；

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）归口。

本文件由株洲硬质合金集团有限公司、自贡硬质合金有限责任公司、南昌硬质合金有限责任公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、中南大学、贵州省分析测试研究院、厦门金鹭特种合金有限公司、湖北绿钨资源循环有限公司、赣州海盛钨业股份有限公司负责起草。

本文件主要起草人：

本文件所代替标准的历次版本发布情况为：

GB/T 5124.21985、GB/T 5124.22008。

硬质合金化学分析方法

不溶(游离)碳量的测定重量法和气体容量法

1 范围

本文件规定了碳化物和硬质合金中的不溶(游离)碳量的测定方法。

本文件适用于钎、钼、铌、钽、钛、钒、钨和锆的碳化物、这些碳化物和粘结金属的混合料(无润滑剂)以及由这些碳化物生产的所有牌号的预烧结或烧结过的硬质合金中不溶(游离)碳量的测定。重量法测定范围:0.02%~0.5%。气体容量法测定范围:0.020%~1.20%。

2 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 5124.1 硬质合金化学分析方法 总碳量的测定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 不溶(游离)碳量测定

4.1 重量法

4.1.1 原理

分解碳化物,用重量法测定不溶解碳。

4.1.2 试剂或材料

4.1.2.1 硝酸(ρ 1.20 g/mL):加 2000 mL 硝酸(ρ 1.42 g/mL)于 3000 mL 水中。

4.1.2.2 氢氟酸(ρ 1.12 g/mL)。

4.1.2.3 酸洗石棉:使用前在 800 °C 的马弗炉内灼烧 8 h,取出冷却后储于不涂油的干燥器内备用(如使用特种陶瓷过滤坩埚需作同样的处理)。

4.1.2.4 瓷舟:由耐火材料制成,应预先在试验温度下,于氧气流中处理 10 min,或在 800°C~1000°C 下灼烧 8 h。舟皿应有合适的尺寸,例如长 80 mm~100 mm,宽 12 mm~14 mm,深 8 mm~9 mm,经过预处理的舟皿要保存在干燥器中,干燥器的磨口表面和盖子不应涂润滑脂;

4.1.2.5 瓷管:由无孔的耐火材料制成,管子内径为 18 mm~30 mm,长度至少为 650 mm,以使操作过程中燃烧管末端度不超过 60°C;

4.1.3 仪器与设备

4.1.3.1 在 GB/T 5124.1 中所规定的仪器。

4.1.3.2 铂皿:容量为 200mL。

4.1.3.3 过滤装置:陶瓷过滤装置或装有难熔纤维垫或难熔粉末的古氏坩埚。

4.1.3.4 真空过滤装置。

4.1.3.5 管式电炉:最高使用温度可达 1300℃。

4.1.4 样品

将试样通过 180 μm 的筛子。

4.1.5 分析步骤

4.1.5.1 试料

称取试料约 2.5g, 精确至 0.01g。

4.1.5.2 平行实验

取二份或三份试样进行分析。

4.1.5.3 溶样

把试料(4.1.5.1)置于铂皿(4.1.3.2)中, 加入 75 mL 硝酸(4.1.2.1), 并将铂皿置于蒸汽浴上加热 5min, 然后逐滴加入 10 mL 氢氟酸(4.1.2.2)并继续于蒸汽浴上加热约 1 h, 直到完全溶解为止, 溶液冷却至室温。

注:氢氟酸和硝酸都是危险的化学品, 避免与这些酸直接接触或吸入它们的蒸汽。使用这些酸时在通风良好的通风柜中进行。

4.1.5.4 古氏坩埚的准备

把陶瓷过滤器(4.1.3.3)装入坩埚中。

如果使用难熔材料酸洗石棉(4.1.2.3), 把它装入坩埚深度约为 8 mm~10 mm, 并把它向下压紧, 以使残渣能够留在难熔材料上面, 同时过滤又不会太慢为宜。

4.1.5.5 过滤

过滤之前, 加入一定的水以防止钨酸沉淀。通过过滤装置(4.1.3.3)过滤铂皿中的物质(见 4.1.5.3)。用少量的水清洗铂皿二次。确信所有碳粒都被转入过滤装置。再用水冲洗铂皿二次以上, 然后用水清洗过滤装置, 使之无酸(通常需要约 500mL 水)。

从古氏坩埚取出湿的过滤装置, 并把它装入瓷舟中(4.1.2.4), 在 110℃下烘 1.5 h 或在 250℃下烘 40 min。

4.1.5.6 空白试验

进行二次空白试验。(按照 4.1.5.3、4.1.5.4、4.1.5.5、4.1.5.7 所述进行试验)

4.1.5.7 测定

在氧气流中燃烧过滤装置(4.1.3.3), 瓷管(4.1.2.5)内的温度约 1200℃。(见 GB/T 5124.1 的 4.1.5.3 和 4.1.5.4)。

4.1.6 实验数据处理

4.1.6.1 公式

$$\omega = \frac{27.29 \times (m_2 - m_1)}{m_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：
m₀ 试料量，单位为克(g)；
m₁ 空白试验测得的二氧化碳量，单位为克(g)；
m₂ 燃烧试样测得的二氧化碳量，单位为克(g)；
27. 29 二氧化碳换算为碳的系数乘以 100。

4. 1. 6. 2 以合格测定值的算术平均值为最终报告，精确至 0. 01%（质量分数）。

4. 1. 7 精密度

4. 1. 7. 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，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），见表 1。

4. 1. 7. 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，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（R），见表 1。

表 1 重复性限和再现性限

不溶碳量(质量分数)/%	重复性限（r）(质量分数)/%	再现性限（R）(质量分数)/%
0. 02~0. 1	0. 02	0. 03
>0. 1~0. 5	0. 04	0. 05

4. 2 气体容量法

4. 2. 1 方法提要

试样用硝酸—氢氟酸分解，游离碳不被溶解。用酸洗石棉垫（或特种陶瓷坩埚）过滤，以热水将酸洗净，游离碳与化合碳分离，以气体容量法测定游离碳量。

4. 2. 2 试剂与材料

- 4. 2. 2. 1 硝酸（ρ 1. 42 g/mL）。
- 4. 2. 2. 2 氢氟酸（ρ 1. 15 g/mL）。
- 4. 2. 2. 3 酸洗石棉：使用前在 800℃的马弗炉内灼烧 8 h，取出冷却后储于不涂油的干燥器内备用（如使用特种陶瓷过滤坩埚需作同样的处理）。
- 4. 2. 2. 4 瓷舟：由耐火材料制成，应预先在试验温度下，于氧气流中处理 10 min，或在 800℃~1000℃下灼烧 8h。舟皿应有合适的尺寸，例如长 80 mm~100 mm，宽 12 mm~14 mm，深 8 mm~9 mm，经过预处理的舟皿要保存在干燥器中，干燥器的磨口表面和盖子不应涂润滑脂；
- 4. 2. 2. 5 瓷管：由无孔的耐火材料制成，管子内径为 18 mm~30 mm，长度至少为 650 mm，以使操作过程中燃烧管末端度不超过 60℃；

4.2.2.6 氢氧化钾溶液 500g/L (该浓度为最低配制浓度): 2000mL 烧杯中加入 500mL 水和 500g 氢氧化钾, 搅拌使之溶解, 冷却后以水稀至 1000mL, 如溶液中有沉淀, 需经过滤后使用。

4.2.2.7 氧气: 纯度大于 99% (体积分数)。

4.2.2.8 封闭液: 在 1000 mL 烧杯中加入 800mL 水, 12 mL 浓硫酸和 5 g 纯钴粉, 置于电炉上加热, 钴粉全部溶解后, 取下冷却, 过滤。

4.2.3 仪器和设备

4.2.3.1 定碳仪

4.2.3.2 铂金皿: 上口直径 88 mm, 高 42 mm, 容积约为 150 mL~160 mL。

4.2.3.3 铂金抽滤坩埚: 上口直径 40 mm, 高 40 mm (或用特种陶瓷过滤坩埚)。

4.2.3.4 自动排液抽滤装置 (塑料材质)。

4.2.3.5 管式电炉: 最高使用温度可达 1300 °C。

4.2.3.6 水银气压计或盒式气压计。

4.2.4 样品

将试样通过 180 μm 的筛子。

4.2.5 分析步骤

警告: 对燃烧分析来说, 危险主要来自预先灼烧瓷舟和熔融时的烧伤。分析中无论何时取用瓷舟都必须使用镊子并用适宜的容器盛放。操作盛氧钢瓶必须有正规的预防措施。由于狭窄空间中存在高浓度氧时有引发火灾的危险, 必须将燃烧过程的氧有效地从设备中排出。

4.2.5.1 试料

称取试料 0.5 g~1 g, 并精确至 0.0001 g。

4.2.5.2 平行实验

称取两份试料进行测定, 取平均值。

4.2.5.3 空白试验

随同试料进行空白试验。

4.2.5.4 验证试验

在测定试料之前, 必须测定有证碳标准样品, 所得结果在标准样品的不确定度范围内, 以检查测量系统是否处于正常状态。操作步骤按 (4.2.5.5) 进行。

4.2.5.5 测定

4.2.5.5.1 将试料 (4.2.5.1) 置入铂金皿中, 用少量水润湿试料, 加入约 15 mL 氢氟酸 (4.2.2.2), 然后缓慢加入约 8 mL 硝酸 (4.2.2.1), 将铂金皿置于 100 °C 的水浴上加热溶解 (如遇难溶样品可多次补加硝酸)。试料完全溶解后, 取下, 向铂金皿壁吹适量水, 冷却。

4.2.5.5.2 过滤: 把铂金皿内的试液和游离碳全部转移至事先垫好酸洗石棉 (4.2.2.3) 的铂金抽滤坩埚内 (亦可用特种陶瓷坩埚代替铂金抽滤坩埚), 边转移边抽滤, 用水洗铂金皿三次, 洗涤酸洗石棉垫十次 (每次洗水不少于 10 mL)。

4.2.5.5.3 抽干后, 取下过滤坩埚, 将坩埚中的酸洗石棉 (4.2.2.3) 和游离碳全部转移至瓷舟 (4.2.2.4) 内, 将瓷舟置于 110 °C 下烘 1.5 h 或在 250 °C 下烘 40 min。

4.2.5.5.4 将管式炉升至 1200 °C~1250 °C, 连接好气路系统, 接通氧气, 检查系统是否漏气。

4.2.5.5.5 将烘干的瓷舟(4.2.2.4)推入瓷管高温区,接通氧气,同时调节氧气流速,以 120 s±15 s 内封闭液达到量气管下端零点为宜。当量气管封闭液降至零点时,立即切断氧气,将量气管内的气体压入吸收器,吸收二次,稍停 45 s~60 s,读数,记下量气管上的读数。

4.2.6 试验数据的处理

4.2.6.1 公式

$$\omega_c = \frac{(A - A_0) \times f}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A—测定试料时在量气管上读取的刻度数(此“刻度数”为测量温度在 16 ℃,气压为 101325 Pa,称料量为 1 g 时,碳的质量分数;

A₀—测定空白时在量气管上读取的刻度数;

m—试料量, g;

f—温度、气压校正系数;(见 GB/T 5124.1 资料性附录 A)

4.2.6.2 以合格测定值的算术平均值为最终报告,精确至 0.01 %(质量分数)。

4.2.7 精密度

4.2.7.1 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,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),重复性限(r)按表 2 数据采用线性内插法或外延法求得,见表 2。

4.2.7.2 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,这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(R),再现性限(R)按表 2 数据采用线性内插法或外延法求得,见表 2。

表 2 重复性限和再现性限

不溶(游离)碳量/%(质量分数)	重复性限(r) /%(质量分数)	再现性限(R) /%(质量分数)
0.046	0.009	0.02
0.116	0.014	0.02
0.591	0.04	0.05

5 试验报告

试验报告应至少包括以下内容:

试验对象;

本文件编号;

分析结果及其表示;

与基本分析步骤的差异;

测定中观察到的异常现象;

——试验日期。

——其他与本文件规定步骤的差异或本文件中未规定的要求。
