

前 言

本标准在技术内容上参考德国标准 DIN 51075《陶瓷材料的测试碳化硅化学分析方法》(1982 年版)第 4 部分《游离硅量的测定》。

由于碳化硅耐火材料的化学矿物组成复杂,本标准增加了消除单质铝的干扰。

因冷却水温度不易控制,本标准对氢气体积测量误差进行了修正。

为了减少试料量,增加测量装置的适用性,本标准将量气管改为 25 mL,并增设三通活塞和参比管。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由全国耐火材料标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位:冶金工业部洛阳耐火材料研究院。

本标准起草人:黄卫国、李丽萍。

中华人民共和国国家标准

碳化硅耐火材料化学分析方法 气体容量法测定游离硅量

GB/T 16555.3—1996

Chemical analysis for silicon carbide refractories—
Determination of free silicon—
Gas volumetric method

1 范围

本标准规定了气体容量法测定游离硅量的方法提要 and 原理、试剂和材料、仪器设备、试样、分析步骤、分析结果的表述及允许差。

本标准适用于碳化硅耐火材料中游离硅量的测定。

测定范围：游离硅 0.10%~3.00%。

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本标准的条文。在标准出版时，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。

GB/T 8170—1987 数值修约规则

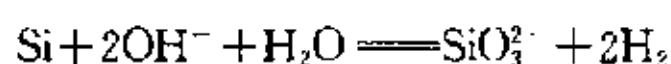
GB/T 2007.1—87 散装矿石产品取样、制样通则 手工取样方法

GB/T 2007.2—87 散装矿石产品取样、制样通则 手工制样方法

GB/T 10325—88 耐火制品堆放、取样、验收、保管和运输规则

3 方法提要 and 原理

试样在氢氧化钠溶液中煮沸，游离硅按下式反应产生氢气。测量产生的氢气体积及其状态参数，然后根据气体状态方程及下面的反应式计算游离硅量。



4 试剂和材料

4.1 盐酸(1+1)。

4.2 氢氧化钠(150 g/L)。

4.3 封闭液：在 1 000 mL 硫酸(1+1 000)中滴加几滴甲基橙(1.0 g/L)至淡红色。

4.4 真空油脂(2[#])。

5 仪器设备

5.1 单体仪器设备

5.1.1 电炉盘：直径 70 mm，功率约 300 W，温度应可调。

5.1.2 水浴杯：深约 110 mm，应能进行流水浴。

国家技术监督局 1996-09-27 批准

1997-03-01 实施

- 5.1.3 锥型瓶:100 mL。
- 5.1.4 冷凝管:长 250~300 mm 的球型冷凝管,球的内径约 10 mm。
- 5.1.5 三通活塞:异 T 型毛细管三通活塞(见图 1),活塞部分涂以真空油脂。
- 5.1.6 量气管、参比管:25 mL,精度 0.1 mL。
- 5.1.7 贮气瓶:150~200 mL,见图 2。
- 5.1.8 水准瓶:200~250 mL。
- 5.1.9 气压计:精度 0.01 KPa。
- 5.1.10 温度计:精度 0.1 K。

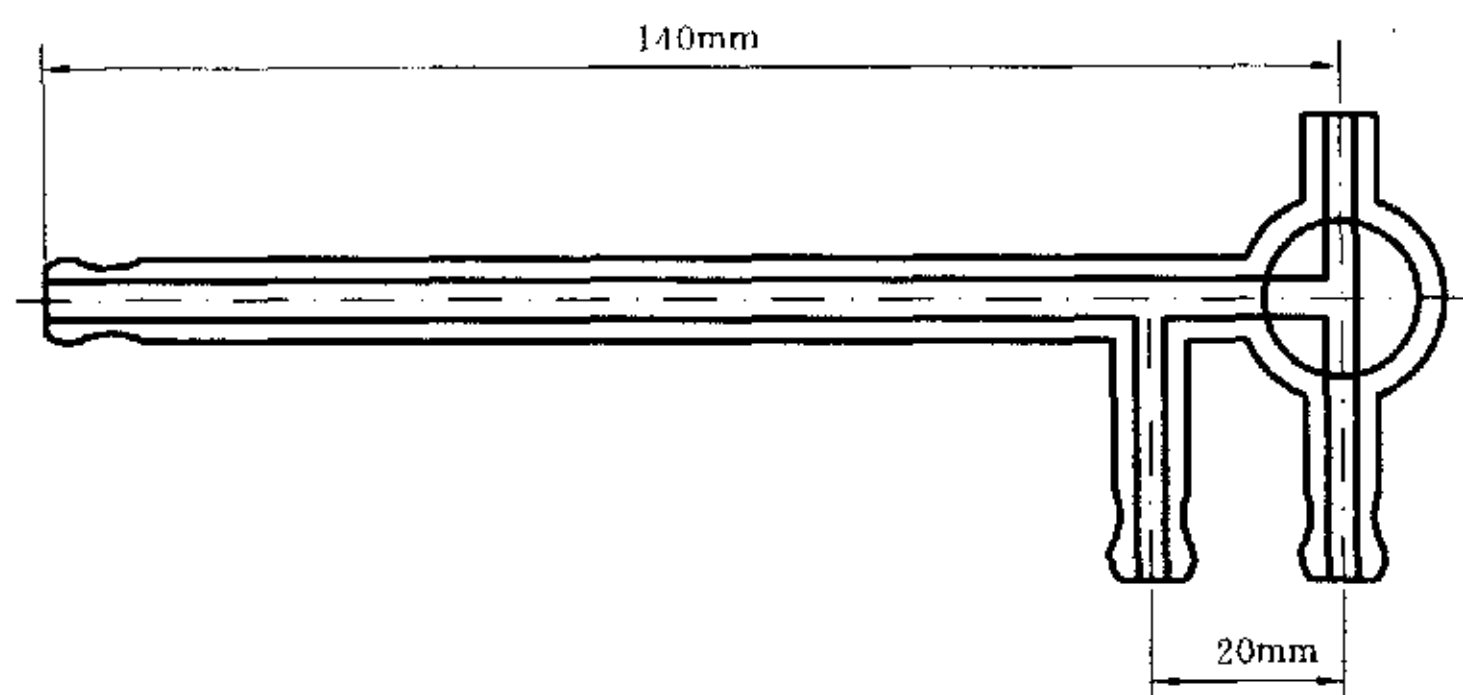


图 1 三通活塞

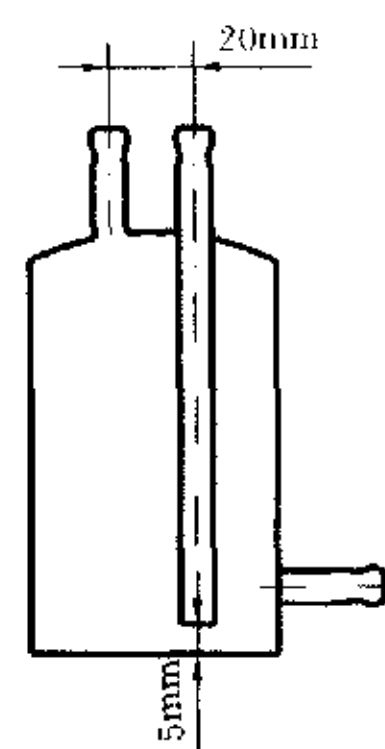
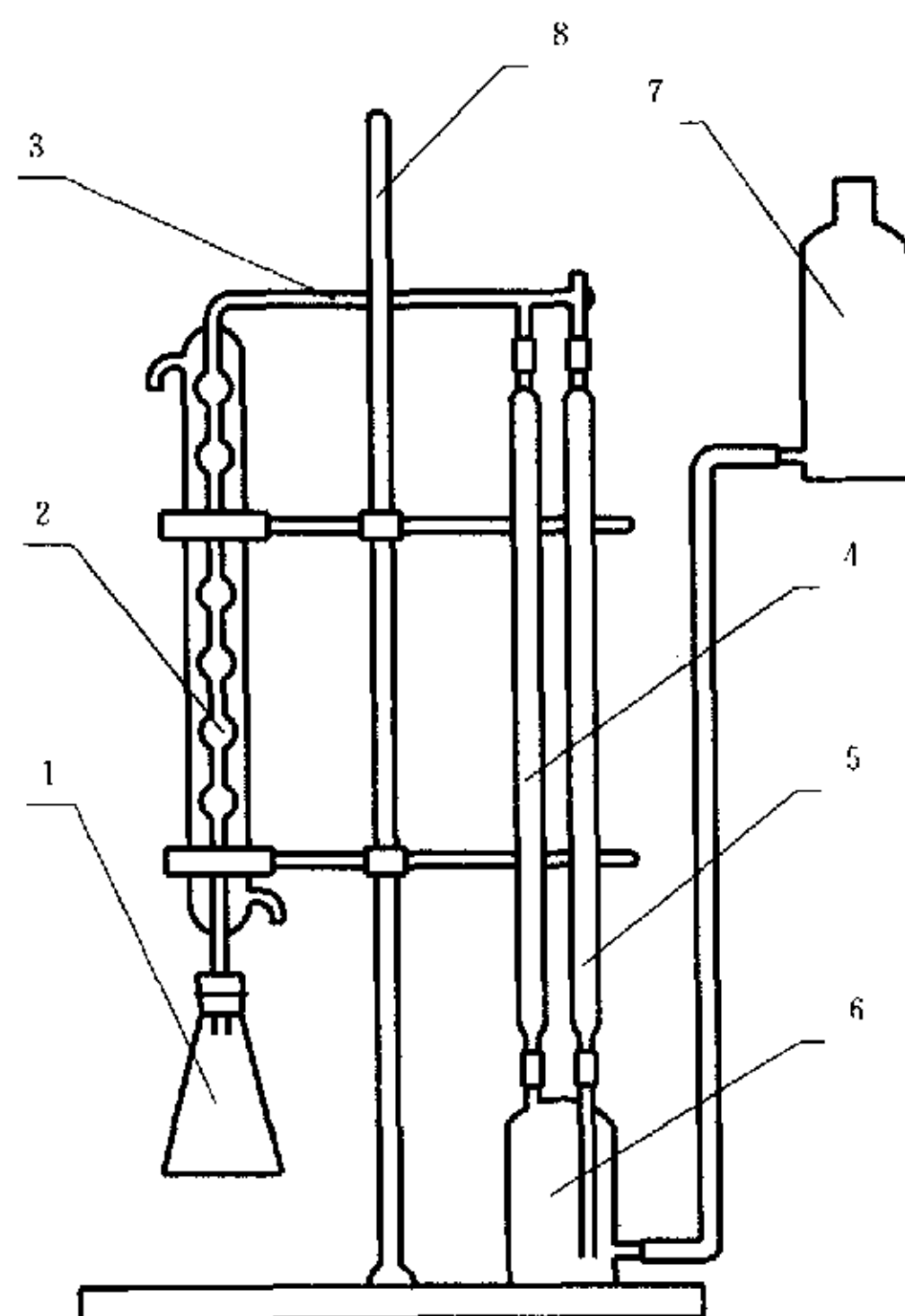


图 2 贮气瓶

5.2 测量装置

测量装置见图 3。贮气瓶和水准瓶内装入适量封闭液。整套测量装置不允许漏气或漏水。



1 锥型瓶(5.1.3); 2 冷凝管(5.1.4); 3 三通活塞(5.1.5); 4 量气管(5.1.6);
5 参比管(5.1.6); 6 贮气瓶(5.1.7); 7 水准瓶(5.1.8); 8 支架

图 3 测量装置

6 试样

6.1 实验室样品的采制

对定型制品,按 GB/T 10325—88 第三章采样,在切(钻)取有关的物理检验用试样后,将剩余部分的表皮除去,然后各取 100 g 以上,合并作为实验室样品;对不定形材料,可按 GB/T 2007.1 和 GB/T 2007.2 分别进行采样和制样。

6.2 试样的制备

对定型制品,将 6.1 所得实验室样品全部破碎至 2.0 mm 以下,缩分出 100 g。再用钢研钵击碎至 0.9 mm 以下,缩分出 25 g,然后用钢研钵反复击碎至全部通过 0.088 mm 筛,并用磁铁吸除引入的铁;对不定形材料,从 6.1 所得实验室样品中缩分出 25 g,用钢研钵反复击碎至全部通过 0.088 mm 筛,用磁铁吸除引入的铁。

最后将试样于 110℃ 烘 2 h,置于干燥器中冷至室温。

7 分析步骤

7.1 试料

根据游离硅的大致含量称取适量试样,精确至 0.000 1 g。用二份试料进行测定。

7.2 校正试验

随同试样分析同类标准样品。

7.3 测定

7.3.1 测量装置的准备和检查

用衡量法或容量比较法测量所用装置中锥型瓶和冷凝管的总有效体积 V_0 ,精确至 1 mL。

检查测量装置的气密性,合格后方可进行测定。

7.3.2 单质铝的消除

将试料置于锥型瓶中,加 10 mL 盐酸,轻轻摇动使试料散开,置于沸水浴上蒸干,然后取下冷至室温。

7.3.3 零点及始态参数的确定

往锥型瓶内加入 40 mL 氢氧化钠,与冷凝管接稳后置于水浴杯中,然后同时进行冷凝和流水浴。10 min 后将三通活塞转至三通位置(如图 1 所示)。调节水准瓶高度,当量气管和参比管二者的液面均稳定于量气管零点处时将三通活塞顺时针转动 135°,并立即测量水浴杯内冷却水温度 T_1 。

7.3.4 氢气的产生

停止水浴,将锥型瓶外壁擦干,置于电炉盘上加热,沸腾后调低电炉盘温度使反应在微沸状态下进行,并降低水准瓶使其液面与贮气瓶液面之差保持在 50 mm 以内。煮沸 100 min 后停止加热。

7.3.5 氢气表观体积及终态参数的确定

等锥型瓶稍冷后再次进行水浴,当 5 min 内量气管液面变化不超过 0.1 mL 时抬高水准瓶,将三通活塞顺时针转动 45°,然后调节水准瓶高度使量气管和参比管二者的液面稳定于同一高度,从量气管上读出氢气的表观体积 V_1 ,并立即测量量气管附近的室温 T ,水浴杯内冷却水温度 T_2 和实验室大气压 P 。

7.3.6 氢气真实体积的确定

当始态和终态下冷却水温度变化 ($|T_2 - T_1|$) 不大于 1.0 K 时,以氢气的表观体积 V_1 作为氢气的真实体积 (V),否则按式(1)计算氢气的真实体积 (V):

$$V = V_1 - \frac{(P - p_1)T_2 - (P - p_2)T_1}{(P - p_2)T_1} \times (V_0 - 40) \quad \text{.....(1)}$$

式中: V_1 ——氢气的表观体积, mL;

P ——实验室大气压, kPa;

T_1, T_2 ——始、终态下水浴杯内冷却水温度, K;

p_1, p_2 —— T_1, T_2 时纯水的饱和蒸气压, kPa;

V_0 ——测量装置中锥型瓶和冷凝管的总有效体积, mL;

40——氢氧化钠加入量, mL。

所得结果按 GB/T 8170 的进舍规则修约至小数第二位。

8 分析结果的表述

8.1 分析值的计算

按式(2)计算游离硅的质量百分数:

$$\text{Si}(\%) = \frac{(P - p)V \times 0.001\ 689}{mT} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: P ——实验室大气压, kPa;

T ——终态下的室温, K;

p —— T 时纯水的饱和蒸气压, kPa;

V ——氢气的真实体积, mL;

m ——试料的质量, g;

0.001 689——氢气换算成游离硅的系数。

所得结果按 GB/T 8170 的进舍规则修约至小数第二位。

8.2 分析值的验收

检查校正试验中标准样品的分析值与其标准值是否一致。只有当标准样品的分析值与其标准值一致时, 试样中该成分的分析值才有效, 方能按 8.3 进行该成分最终结果的计算, 否则应重新进行该成分的测定。

8.3 最终结果的计算

当所得的二个有效分析值之差的绝对值不大于其对应的允许差(见表 1)时, 计算其算术平均值, 按 GB/T 8170 的进舍规则修约至小数第二位作为该成分的最终结果, 否则按附录 A(标准的附录)进行追加分析和数据处理, 以所得平均值按 GB/T 8170 的进舍规则修约至小数第二位作为该成分的最终结果。

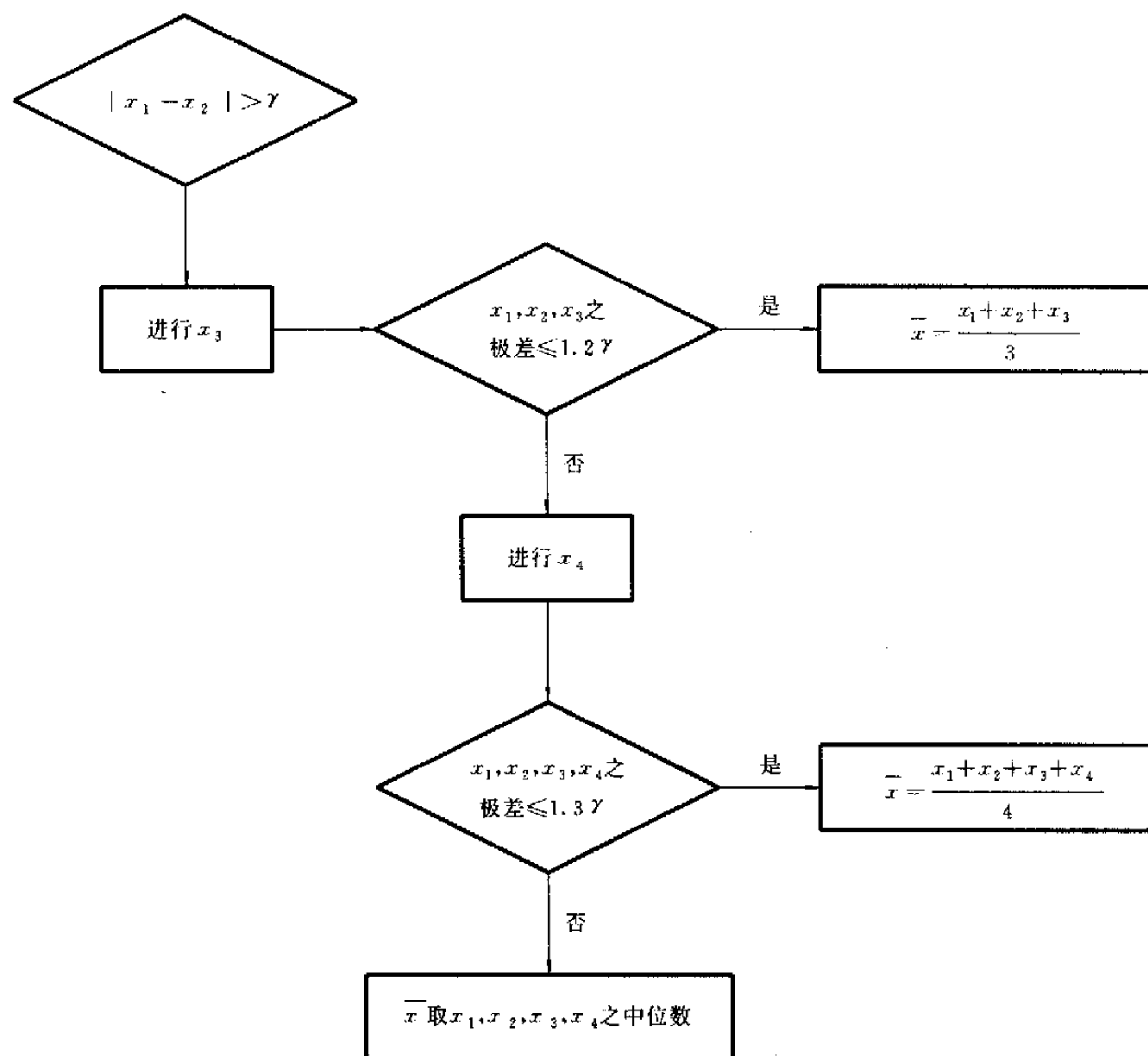
9 允许差

在重复性条件下所得二个单次分析值的允许差见表 1。

表 1 允许差 %

含量范围	允许差
0.10~0.50	0.03
0.51~1.50	0.08
1.51~3.00	0.13

附录 A
(标准的附录)
追加分析和数据处理程序



上述: x_i 单次分析值;
 γ —允许差。