



УКРАЇНА

(19) UA (11) 60017 (13) U
(51) МПК (2011.01)
G01N 13/00
G01N 15/08 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КИСНЮ В МЕТАЛЕВИХ ПОРОШКАХ

1

(21) u201013286

(22) 08.11.2010

(24) 10.06.2011

(46) 10.06.2011, Бюл.№ 11, 2011 р.

(72) ОМЕЛЬЯНЧИК ЛЮДМИЛА ОЛЕКСАНДРІВНА,
СИНЯЄВА НІНА ПЕТРІВНА, ЛУГАНСЬКА ОЛЬГА
ВАСИЛІВНА(73) ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
"ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ"
МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

(57) Спосіб визначення кисню в металевих порош-
ках, який включає визначення загального кисню в
зразках, знаходження поверхневого та об'ємного
вмісту кисню в зразках, який **відрізняється** тим,
що здійснюють розподілення вихідного зразка ме-
талевого порошку на фракції на стандартних си-
тах; визначають питому поверхню окремо в кожній
фракції шляхом теплової десорбції нітрогену з
поверхні металевого порошку за допомогою хро-
матографа, визначають загальний кисень для ко-
жної із фракцій, будують графік залежності "вміст
загального кисню - питома поверхня", за яким ви-

2

значають об'ємний та поверхневий кисень; розра-
ховують вміст загального кисню у вихідному зразку
за формулою:

$$y = na_0 + b \sum_{i=1}^n x_i, (1)$$

де:

y - значення загального кисню у вихідному зразку,
% мас.;

a₀ - вміст об'ємного кисню, % мас.;

b - коефіцієнт ліній регресії, який характеризує
вміст поверхневого кисню, в кожній фракції,
% мас. ;
г/см² ;

x_i - значення питомої поверхні кожної фракції,
г/см²;

i - порядковий номер фракції;

n - кількість фракцій.

Спосіб стосується аналітичної хімії та хімії ди-
сперсних систем і може бути використаний для
кількісного визначення об'ємного та поверхневого
кисню в металевих порошках, а саме для контро-
лю якості металевих порошків при виготовленні
металокераміки, при оцінці якості палива, при ви-
вченні газодинаміки і кінетики окислення пірофор-
них металевих матеріалів.

Існують способи визначення об'ємного та по-
верхневого кисню, які стосуються монолітних зраз-
ків металів конкретної геометрії, однак ці способи
неможливо використовувати для визначення кис-
ню дисперсних металевих порошків, які мають
пористу структуру.

Відомий спосіб визначення кисню методом ба-
гатьох зразків, який дозволяє одержати кількісні
дані щодо поверхневої концентрації газоутворюю-
чих домішок з використанням стандартної аналіти-
чної апаратури (Б.В. Маркин, А.Г. Свяжин, В.И.

Явойский. Сборник. Методы определения и ис-
следования состояния газов в металлах. М.: - изд.
ГЕОХИАН СССР им. В.И. Вернадского. - 1973. -
120 с, С.110-111.). Спосіб полягає в тому, що го-
тують металеві зразки заданої геометричної фор-
ми, знежирюють їх, проводять травлення, вимірю-
ють загальний кисень, проводять відпал для
дегазації поверхні у вакуумі при p = 1·10⁻⁶ мм рт.
ст. або в атмосфері водню (точка роси - 55 °С) при
температурах нижче температури плавлення, на-
приклад, Cu - 800 °С, Ni та Fe - 900 °С, Mo, Pt -
1000 °С протягом ~ 30 хв., а потім ще раз вимірю-
ють загальний кисень, за різницею загального кис-
ню до та після обробки металевих зразків, визна-
чають вміст поверхневого кисню, а об'ємний вміст
кисню розраховують за різницею загального та
поверхневого вмісту кисню.

Спільними ознаками з рішенням, що заявля-
ється, є: визначення загального кисню в металеві-

(13) U

(11) 60017

(19) UA

вих зразках, знаходження поверхневого та об'ємного вмісту кисню в зразках.

Недоліками даного способу є неможливість його використання для дисперсних систем металевих порошків, використання знежирюючих та хімічних реактивів для виготовлення зразка, використання вакууму ($p = 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.), або водню як відновного реагенту, що призводить до додаткового насичення поверхні газотворюючими домішками, при обробці воднем на поверхні металевих порошків утворюються гібриди, які руйнують зразки. Дегазація зразка при температурах 800-1000 °C призводить до утворення хемосорбованого шару і змінює реальний склад поверхневих газів, що не дозволяє точно відокремити поверхневий кисень від об'ємного і не дає можливості точно оцінити поверхневий та об'ємний вміст кисню у дисперсних металевих зразках.

Відомий спосіб визначення кисню в металевих зразках (Keit W. Gurdepee. Anal. Chem., т. 42, №4. - 1970 - 1120 с, С.469), який включає підготовку зразків, які мають різне відношення площі поверхні до об'єму, вимірювання загального кисню в кожному зразку, визначення кутового коефіцієнта за графіком залежності вмісту загального кисню від питомої поверхні кожного зразка, який відповідає лінійному рівнянню регресії, де вільний член рівняння дорівнює об'ємному вмісту кисню, а кутовий коефіцієнту - поверхневому вмісту кисню, розрахунок питомої поверхні як відношення площі зразку до його маси. Метод визначення загального кисню не регламентується.

Спільними ознаками з рішенням, що заявляється, є: вимірювання загального кисню, визначення кутового коефіцієнта за графіком залежності вмісту загального кисню від питомої поверхні кожного зразка та розрахунок об'ємного і поверхневого вмісту кисню за лінійними рівняннями регресії.

Недоліками цього способу є неможливість його використання для визначення вмісту кисню у дисперсних системах металевих порошків, тому що вони мають розвинену питому поверхню та непередбачене відношення об'ємного і поверхневого кисню, необхідність готування зразків конкретної геометрії для знаходження питомої поверхні, яка потребує використання складної технології підготовки зразків, що ускладнює проведення аналізу та потребує значного часу для його проведення, його можна використовувати лише для визначення малого вмісту кисню.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спосіб визначення кисню в металевих порошках шляхом розподілення вихідного порошку на фракції, визначення вмісту кожної фракції в

загальному об'ємі металевого порошку, визначення загального кисню в кожній фракції та знаходження питомої поверхні кожної фракції, що дозволяє визначати вміст кисню в об'ємі та на поверхні кожної фракції металевого порошку, забезпечувати відповідні наперед задані характеристики щодо вмісту кисню в них, а також підвищити точність, експресність та економічність способу.

Суттєвими ознаками способу є:

розподілення вихідного зразка металевого порошку на фракції на стандартних ситах;

визначення питомої поверхні кожної фракції шляхом теплової десорбції нітрогену з її поверхні за допомогою хроматографа;

визначення вмісту загального кисню в кожній фракції;

побудова графіка залежності «вміст загального кисню - питома поверхня»;

визначення за графіком об'ємного та поверхневого кисню;

розрахунок вмісту загального кисню у вихідному зразку за формулою:

$$y = na_0 + b \sum_{i=1}^n x_i, \quad (1)$$

де:

y - значення загального кисню у вихідному зразку, % мас;

a_0 - вміст об'ємного кисню, % мас;

b - коефіцієнт лінійної регресії, який характеризує вміст поверхневого кисню, в кожній фракції, $\frac{\% \text{мас}}{\text{г/см}^2}$;

x_i - значення питомої поверхні кожної фракції, г/см^2 ;

i - порядковий номер фракції;

n - кількість фракцій.

Відмінними від прототипу ознаками є:

розподілення вихідного зразка металевого порошку на фракції на стандартних ситах;

визначення питомої поверхні окремо в кожній фракції шляхом теплової десорбції нітрогену з поверхні металевого порошку за допомогою хроматографа;

визначення загального кисню в кожній із фракцій;

побудова графіка залежності «вміст загального кисню - питома поверхня»;

визначення за графіком об'ємного та поверхневого кисню;

розрахунок вмісту загального кисню у вихідному зразку за формулою 1.

Таблиця 1

Характеристики експериментального порошку Титану

№ фракції з/п	Розмір частинок, мкм	Питома поверхня, $\text{см}^2/\text{г}^*$	Загальний вміст кисню в пробі порошку, % мас *
1.	-630 +400	150	0,030±0,005
2.	-400 +250	220	0,038±0,004
3.	-250 +180	320	0,069±0,007
4.	-180 +140	380	0,065±0,006
5.	-140 +100	500	0,080±0,008
6.	-100 +40	600	0,112±0,010

* - Кількість вимірів $n = 10$.

Спосіб здійснюється таким чином:
розподіляють вихідний порошок на фракції,
наприклад, розсіюванням на стандартних ситах;

визначають питому поверхню порошку за пі-
ками десорбції нітрогену на хроматограмі в кожній
фракції;

визначають вміст загального кисню в кожній
фракції;

будують графік залежності «вміст загального
кисню - питома поверхня»;

визначають за графіком об'ємний та поверх-
невий кисень;

розраховують вміст загального кисню у вихід-
ному зразку за формулою 1.

На фіг. 1 зображено графік залежності вмісту
загального кисню від питомої поверхні зразка екс-
периментального металевих порошку. Залежність
побудовано згідно з даними таблиці 1. Об'ємний
вміст кисню в зразку відповідає значенню відрізка
на осі ординат від 0 до перетину осі У з лінією ре-
гресії, а поверхневий вміст кисню в зразку відпові-

дає значенню добутку кутового коефіцієнта пом-
ноженого на значення питомої поверхні.

На фіг. 2 - зображено графік залежності вмісту
загального кисню від питомої поверхні гідриду,
отриманого зі зливка стандартного зразка зі вміс-
том кисню $0,16 \pm 0,02$ % мас. За допомогою цього
графіка доведено точність способу з використан-
ням монолітного стандартного зразка титану з ві-
домим вмістом кисню $0,16 \pm 0,02$ % мас. Зразок
готували за методикою: гідрування спектрально
чистим воднем - помол - розсів на фракції. Визна-
чення характеристик титанового порошку прова-
дили за способом, що заявляється. Результати
дослідження наведено у табл. 2.

Вміст загального кисню у вихідному стандарт-
ному зразку монолітного титану (за даними його
паспорта) та вміст об'ємного кисню у порошку,
який отримано з цього зразка методом гідрування,
що розраховували за запропонованим способом,
статистично не відрізняються, що свідчить про
точність способу.

Таблиця 2

Вміст об'ємного кисню в порошку титану після гідрування

Матеріал дослідження	Вміст кисню в стандартному зразку	
	За паспортом	Вміст об'ємного кисню в порошку титану після гідруван- ня, % мас. *
Стандартний зразок титану	$0,16 \pm 0,02$	$0,155 \pm 0,009$

* Довірковий інтервал розраховували за t-критерієм для рівня значимості $\alpha=0,05$;

** Кількість вимірів $n = 10$.

Для підтвердження достовірності способу та-
кож визначали мікротвердість полірованого шліфу
фракцій порошку електролітичного титану та вміст

у ньому домішок хімічних елементів, дані про що
наведено у табл. 3 та 4.

Таблиця 3

Вміст кисню фракцій порошку електролітичного титану

№ з/п Фракції	Розмір частинок, мкм	Кисень, % мас.		Мікротвердість, кг/мм ^{2*}
		Загальний вміст	Об'ємний вміст	
1.	-630 +400	0,030	0,015	112±1
2.	-400 +250	0,038	0,015	113±2
3.	-250 +180	0,069	0,015	114±2
4.	-180 +140	0,065	0,015	114±2
5.	-140 +100	0,080	0,015	114±2
6.	-100 +40	0,112	0,015	114±3

* - Довірковий інтервал розраховували за t-критерієм для рівня значимості $\alpha = 0,05$

** - Кількість вимірів $n = 10$.

Вміст об'ємного кисню у фракціях стабільний і не залежить від розміру фракції порошку. Вміст домішок хімічних елементів у фракціях та мікротвердість статистично значимо не відрізняються.

Тому дані, які наведені в табл. 3, 4, підтверджують достовірність способу визначення об'ємного кисню.

Таблиця 4

Вміст домішок у фракціях порошку електролітичного титану

№ фракції з/п	Вміст хімічних елементів, % мас							
	N	B	Fe	C	Mo	S	Si	Al
1.	0,030	0,012	0,062	0,020	0,076	0,005	0,012	0,038
2.	0,029	0,014	0,063	0,020	0,077	0,005	0,011	0,038
3.	0,031	0,014	0,063	0,020	0,077	0,005	0,010	0,038
4.	0,034	0,015	0,063	0,020	0,077	0,005	0,012	0,038
5.	0,033	0,015	0,068	0,022	0,077	0,005	0,013	0,037
6.	0,035	0,015	0,067	0,024	0,077	0,005	0,014	0,036

* - Кількість вимірів $n = 10$.

Приклад конкретного використання.

Розподіляли порошок електролітичного титану на фракції розсіюванням на стандартних ситах. Визначали питому поверхню кожної фракції вихідного зразка за піками десорбції нітрогену на хроматограмі, для чого точну наважку порошку кожної із фракцій масою 2-3 г зважували на аналітичних терезах з точністю до 0,0001г, поміщали в спеціальну ємність для проведення вимірювання і перед виміром питомої поверхні обдували кожну наважку, нагрівали її в термостаті до 200 °С, адсорбовані гази видаляли з ємності пропусканням гелію протягом 1 години, потім ємність приєднували до блоку вимірювання і пропускали крізь наважку газову суміш, яка містила 10 % нітрогену та 90 % гелію і занурювали ємність з наважкою в термостат із рідким нітрогеном, витримували при температурі рідкого нітрогену до стану адсорбційної рівноваги, при якому вміст нітрогену в газовій суміші зменшувався за рахунок адсорбції його порошком титану, зміну концентрації нітрогену в газовій суміші реєстрували на діаграмі хроматографа у вигляді хроматографічного піку. Реєстрували детек-

тором на хроматограмі піки, що характеризували стан адсорбційної рівноваги при охолодженні наважки порошку до температури рідкого нітрогену (-196,7 °С), та піки, що характеризували стан десорбційної рівноваги при нагріванні наважки до кімнатної температури з подальшим витриманням її до стану десорбційної рівноваги.

Питому поверхню наважки порошку кожної фракції вихідного зразка титанового порошку визначали за піком десорбції. Розрахунок питомої поверхні проводили при сталій «С» хроматографа, яку знаходили при калібруванні приладу за еталоном. За еталон брали порошок оксиду алюмінію з відомою питомою поверхнею, яка дорівнювала 0,27 м²/г. Сталу хроматографа визначали за десорбцією нітрогену в статичних умовах за формулою:

$$C = S_{\text{пит}} \cdot \frac{G_1}{q_1}, \quad (2)$$

де C - стала хроматографа, безрозмірна величина;

$S_{\text{пит}}$ - питома поверхня еталона, г/см².

G_1 - площа десорбційного піку еталону, см^2 ;
 q_1 - маса еталона, г;
 Величину питомої поверхні кожної наважки фракції вихідного зразка розраховували за формулою:

$$S_{\text{пит } 3} = C \frac{q_2}{Q_2}, \quad (3)$$

де $S_{\text{пит } 3}$ - питома поверхня наважки, $\text{г}/\text{см}^2$;
 C - калібрувальна стала хроматографа, яку визначали за еталоном, безрозмірна величина;
 q_2 - маса досліджуваної наважки, г;
 G_2 - площа десорбційного піку наважки, $\text{г}/\text{см}^2$.
 Знаходили питому поверхню кожної фракції, шляхом перерахування питомої поверхні відповідної наважки з урахуванням маси відповідної фракції.

Визначали вміст загального кисню у % мас. у

кожній фракції, для чого зважували наважку з кожної фракції вихідного зразка титанового порошку масою 0,1 г на аналітичних терезах з точністю до 0,0001 г методом відновлювального плавлення в графітовому тиглі в атмосфері інертного газу аргону при температурі $\sim 3000^\circ\text{C}$.

За одержаними даними будували графік залежності «вміст загального кисню - питома поверхня», за яким визначали об'ємний та поверхневий кисень за графіком залежності «вміст загального кисню-питома поверхня», де об'ємний вміст кисню в загальному зразку дорівнював значенню відрізка на осі ординат від 0 до перетину осі У з лінією регресії, а поверхневий вміст кисню в загальному зразку дорівнював значенню добутку кутового коефіцієнта помноженого на середнє значення питомої поверхні.

Таблиця 4

Основні характеристики фракцій порошку електролітичного титану

Матеріал дослідження	Розмір фракцій, мкм	Питома поверхня, * $\text{г}/\text{см}^2$	Загальний вміст кисню, * % мас.
проба 1	-5000 +630	139±1	0,018±0,002
	-630 +400	260±3	0,027±0,002
	-400 +180	449±7	0,062±0,006
	-180 +140	557±6	0,118±0,004
	-140 +100	617±12	0,133±0,010
проба 2	-5000 +630	140±2	0,029±0,005
	-630 +400	209±10	0,038±0,003
	-400 +180	391±4	0,064±0,006
	-180 +140	501±7	0,079±0,014
	-140 +100	598±12	0,111±0,013
	-100 +40	1090±16	0,158±0,009

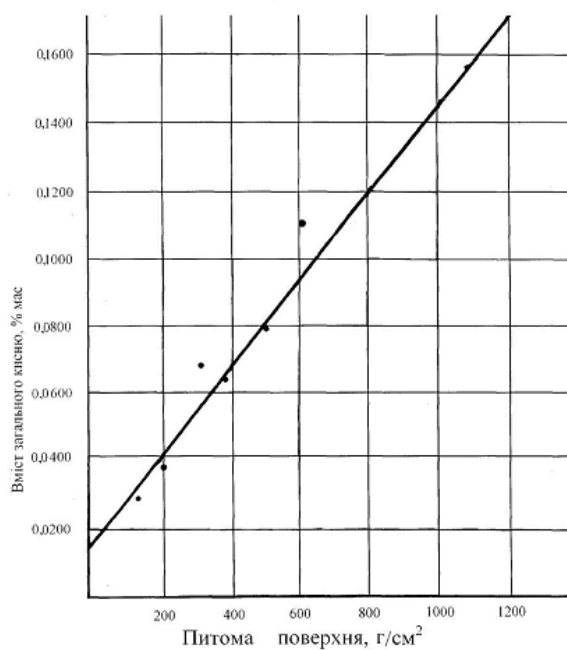
Довірковий інтервал розраховували за t-критерієм для рівня значимості $\alpha=0,05$.*

- * - Кількість вимірів $n = 10$.

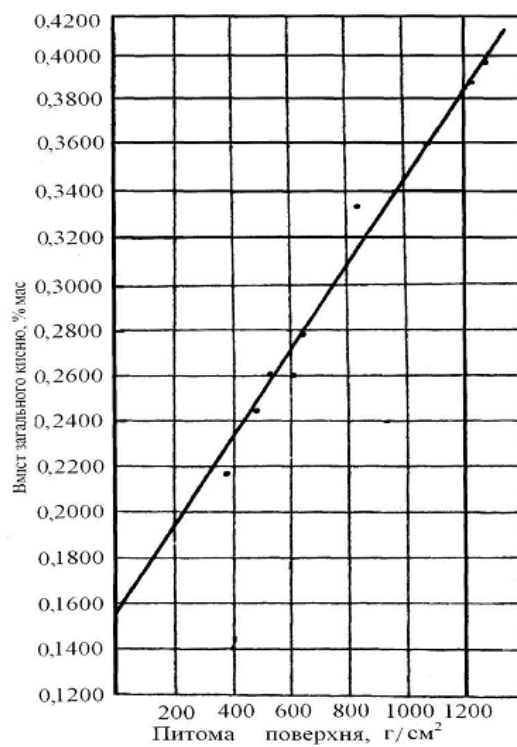
Розраховували вміст загального кисню у вихідному зразку за формулою 1. Дані дослідження наведено у таблиці 4.

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє

достовірно, точно та диференційовано визначати вміст загального, об'ємного та поверхневого кисню в металевих порошках.



Фіг. 1



Фіг. 2