

中华人民共和国国家标准

金属粉末比表面积的测定 氮吸附法

GB/T 13390—92

Metallic powder—Determination of the specific
surface area—Method of nitrogen adsorption

1 主题内容与适用范围

本标准规定了金属粉末比表面积的测定方法。

本标准适用于金属粉末比表面积的测定。测定范围为 $0.1 \sim 1\,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。非金属粉末及微孔材料的比表面积测定亦可参照使用。

本标准所测表面积为粉末的总表面积,包括氮分子可进入粉末体的任何开孔表面积;它不同于用空气透过法测定的表面积,后者系指包络表面积。

2 引用标准

GB 5314 粉末冶金用粉末的取样方法

3 术语、符号

3.1 术语

3.1.1 吸附质 adsorbate

被吸附的气体。

3.1.2 吸附剂 adsorbent

发生吸附的粉末。

3.1.3 平衡吸附压力 equilibrium adsorption pressure

当吸附达到平衡时吸附质气体的压力。

3.1.4 饱和蒸气压力 saturation vapour pressure

在吸附温度下,吸附质完全液化时的蒸气压力。

3.1.5 相对压力 relative pressure

平衡吸附压力与饱和蒸气压力的比值。

3.1.6 吸附体积 adsorbed volume

在平衡吸附压力下,吸附剂吸附的气体体积。

3.2 符号

本标准中所用符号见表 1。

表 1

符 号	说 明	单 位
A	BET 图斜率	cm^{-3}
A_d	脱附峰面积	cm^2
A_r	U 形管压力计右臂内孔面积	cm^2
A_s	标准峰面积	cm^2
B	BET 图截距	cm^4
C	与吸附热和冷凝热有关的常数	—
H_r	充气时 U 形管压力计右臂高度	cm
H_r'	平衡时 U 形管压力计右臂高度	cm
K	仪器常数	$\text{min} \cdot \mu\text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$
m	试样质量	g
N	阿佛加德罗常数, 6.022×10^{23}	—
P	平衡吸附压力	Pa
P_A	大气压力	Pa
P_c	充入 V_0 管路中氮气的压力	Pa
P_{oz}	氧蒸气压力温度计的压力差	Pa
P_c	吸附温度 t_s 时氮的饱和蒸气压	Pa
P/P_0	相对压力	—
R_{He}	氦气流量	mL/min
R_{N_2}	氮气流量	mL/min
R_T	混合气体总流量	mL/min
S	总表面积	m^2
S_V	体积比表面积	m^2/cm^3
S_w	质量比表面积	m^2/g
t	室温	$^{\circ}\text{C}$
t_s	液氮的温度	$^{\circ}\text{C}$
V	吸附体积(标准状态)	cm^3
V_b	图 2 中 B 部分的空白体积	cm^3
V_{br}	吸附平衡后 V_b 中剩余氮气体积(标准状态)	cm^3
V_r	充入 V_0 中氮气体积(标准状态)	cm^3
V_m	单分子层吸附体积(标准状态)	cm^3
V_p	图 2 中 A 部分管路体积	cm^3
V_{pr}	吸附平衡后 V_p 中剩余氮气体积(标准状态)	cm^3
V_s	体积管中充入氮气的体积(标准状态)	cm^3
V_{sb}	标准泡体积	cm^3
V_s	标准体积管的体积	cm^3
V_0	1mol 氮气的体积(标准状态), 22414	cm^3
ρ	试样材料的有效密度	g/cm^3
σ	氮分子横断面积, 16.2×10^{-20}	m^2

4 原理

当试样放在氮气体系中时,在低温下,物质表面将发生物理吸附。当吸附达到平衡时,测量平衡吸附压力和物质表面吸附的氮气体积,根据 BET 方程式(1),计算试样单分子层吸附体积 V_m ,从而求出试样的比表面积。

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad \dots\dots\dots(1)$$

令 P/P_0 为 x , $\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)}$ 为 y , $\frac{C-1}{V_m C}$ 为 A , $\frac{1}{V_m C}$ 为 B ,便得到一条斜率为 A ,截距为 B 的直线方程 $y=Ax+B$,作图如图 1 所示。

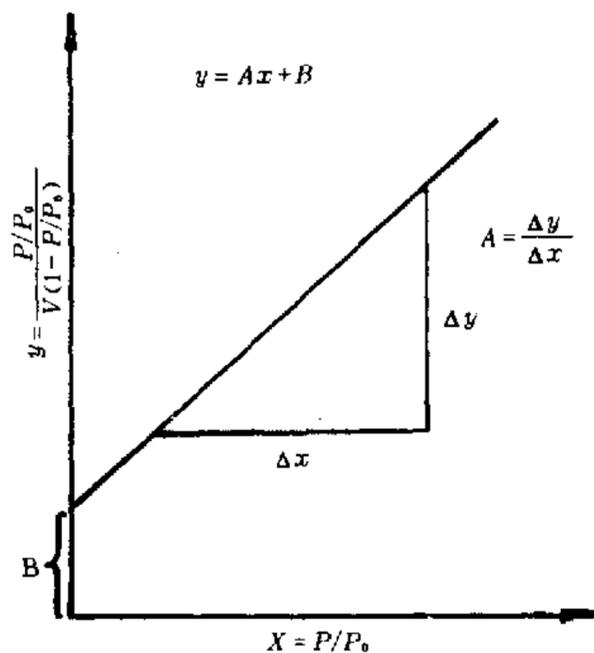


图 1 BET 图

图 1 在相对压力 P/P_0 在 0.05~0.35 范围内通常是线性的,而两个端点有时会偏离直线,计算时偏离的点应舍掉。

通过一系列相对压力 P/P_0 和吸附体积 V 的测量,由 BET 图或最小二乘法求出斜率 A 和截距 B 值,由方程(2)计算出单分子层吸附体积 V_m ,再由方程(4)或(5)计算出粉末的质量比表面积 S_w 或体积比表面积 S_v 。

$$V_m = \frac{1}{A + B} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$S = \frac{V_m \sigma N}{V_0} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$S_w = \frac{4.35 V_m}{m} \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$S_v = S_w \cdot \rho \quad \dots\dots\dots(5)$$

一般情况下, C 值比较大,即截距 B 很小,则方程(1)可简化为方程(6)。

$$V_m = V(1 - P/P_0) \quad \dots\dots\dots(6)$$

实验时只测量一点即可计算出 V_m 和 S_w 。

5 仪器

5.1 主要仪器

本标准采用简化 BET 装置或连续流动色谱仪。根据 BET 原理制作的,能得到正确比表面积的其他类型的仪器也可以采用。

5.1.1 简化 BET 装置

简化 BET 装置主要由玻璃件构成(如图 2 所示)。主要用于单点法测量比表面积。

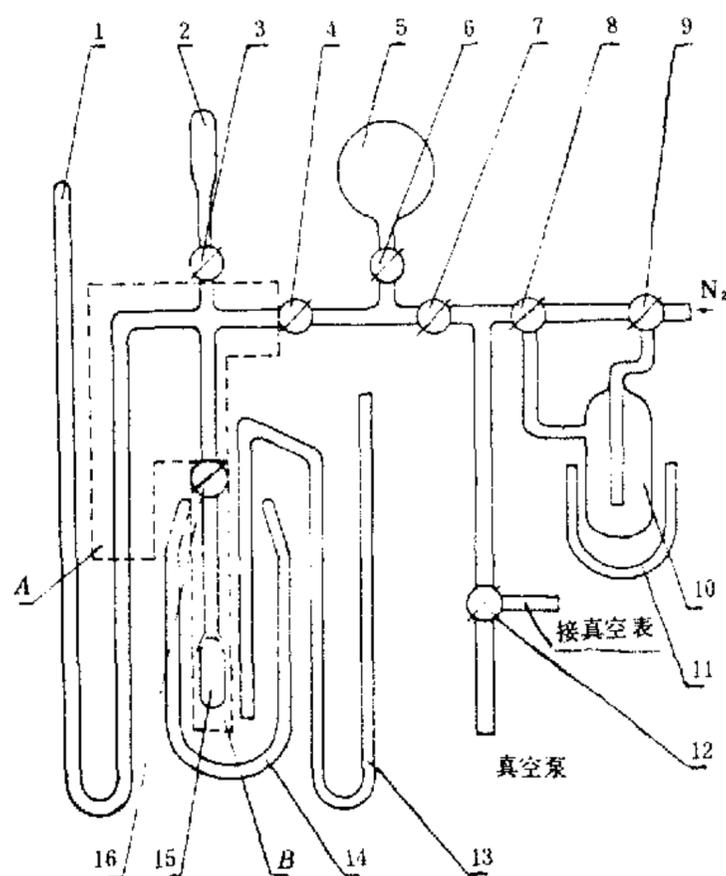


图 2 简化 BET 装置

1—U 形管压力计;2 标准泡;3、4、6、7、16—二通活塞;5—贮气泡;8、9、12—三通活塞;
10—冷阱;11、14—杜瓦瓶;13—氧蒸气压力温度计;15—试样泡

仪器的标定如下:

- a. 在仪器安装前,用汞称重法测定标准泡 2(包括活塞 3 的孔)的体积 V_{ab} 。
- b. 通过对标准泡 2 抽空、充气和向 V_p 中释放一定压力的气体(氮气或氦气),根据玻意耳-马略特定律测量 V_p 的值。以类似的方法测量 V_b 的值。
- c. 在仪器安装前,用汞称重法标定 U 形管压力计 1 的右臂管内孔面积 A_r 。

5.1.2 连续流动色谱仪

本仪器主要由气路系统(见图 3)和热导池鉴定器组成。

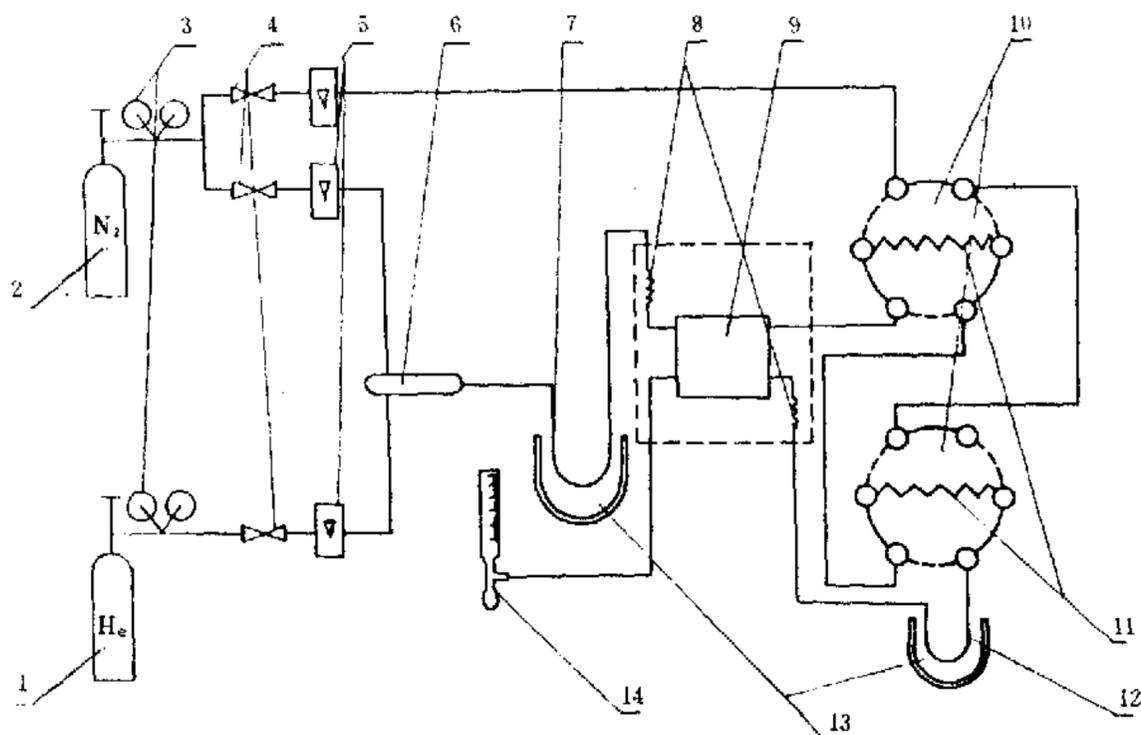


图 3 连续流动色谱仪气路流程图

1—氦气瓶；2—氮气瓶；3—稳压阀；4—稳流阀；5—转子流量计；6—混气缸；7—冷阱；8—恒温管；
9—热导池；10—六通阀；11—标准体积管；12—试样管；13—杜瓦瓶；14—皂泡流量计

5.2 辅助设备

5.2.1 天平

感量为 0.1mg。

5.2.2 杜瓦瓶

各种尺寸的杜瓦瓶和液氮存储设备。

5.2.3 试样管

简化 BET 装置所用试样管如图 4 所示，内装一芯子，以减少试样管的死空间和防止抽空时粉末溅出。

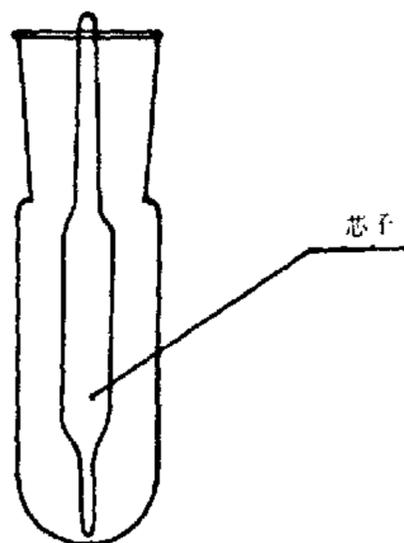


图 4 简化 BET 装置用试样管

连续流动色谱仪所用试样管如图 5 所示。

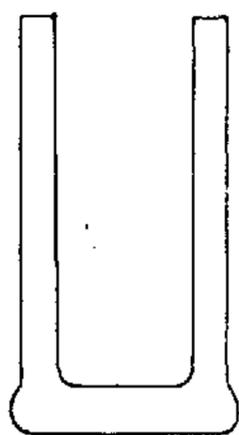


图 5 连续流动色谱仪用试样管

5.2.4 氧蒸气压力温度计

用以测量液氮的饱和蒸气压和温度。

氧蒸气压力温度计如图 6 所示,其压力与饱和蒸气压和温度之间的关系参见附录 A。

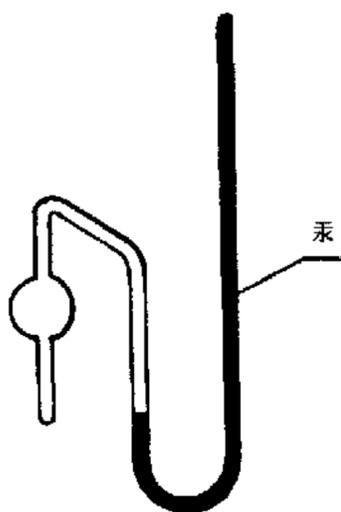


图 6 氧蒸气压力温度计

6 取样

6.1 取样按 GB 5314 的规定进行。

6.2 采用简化 BET 装置,则称取试样量应使其总表面积在 $5\sim 50\text{m}^2$ 范围内。采用连续流动色谱仪,则称取试样量应使其总表面积在 $0.5\sim 200\text{m}^2$ 范围。

7 试验步骤

7.1 脱气

在吸附测量之前,必须对试样进行脱气处理。

采用简化 BET 装置测量时,试样应在真空下加热脱气。真空度为 $1.33\sim 1.33\times 10^{-2}\text{Pa}$,加热温度为 $100\sim 300\text{C}$,保持时间为 $0.5\sim 3\text{h}$ 。

采用连续流动色谱仪测量时,应在流动的惰性气氛下加热冲洗试样。加热温度为 $100\sim 300\text{C}$,保持时间 $0.5\sim 3\text{h}$ 。

7.2 测量

7.2.1 简化 BET 装置测量

开始操作仪器以前,应使所有活塞都处于关闭位置。启动真空泵,依次打开活塞 12、7、4、16。打开活塞 16 时,应特别小心,避免将粉末试样抽入系统中。当真空度达到要求时,依次关闭活塞 16、7、12,停泵。打开活塞 6,充入氮气,当压力达到要求时,关闭活塞 6 和 4,读取压力计 1 右臂示值 H_r 和 V_r 。管路中

氮气的压力 P_e , 并记录室温。然后打开活塞 16, 把装有液氮的杜瓦瓶 14 套上, 进行吸附测量。当吸附达到平衡时, 再次读取压力计 1 右臂示值 H_r' 和平衡吸附压力 P , 并读取蒸气压力温度计 13 的压力值 P_{0_2} 。最后移开杜瓦瓶 14, 测量完毕。

7.2.2 连续流动色谱仪测量

氮气为吸附质, 氦气为载气(也可用氢气), 两种气体以一定比例混合后, 在接近大气压力下流过试样, 用热导池监视混合气体的热传导率。

调节氮气流量约为 40mL/min, 用皂泡流量计 14 测量氮气流量 R_{N_2} 。调节氮气流量, 待两路气体混合均匀后, 再用皂泡流量计 14 测量混合气体的总流量 R_T 。然后接通电源, 调节电桥的零点。待仪器稳定后, 把装有液氮的杜瓦瓶套在试样管 12 上, 当吸附达到平衡时, 热导池 9 测出一个吸附峰。移开液氮浴, 热导池 9 又测出一个与吸附峰极性相反的脱附峰。通常, 氮气流量调节好后, 不再重新调节, 通过变化氮气流量 R_{N_2} 来改变相对压力。在相对压力 P/P_0 为 0.05~0.35 范围内, 至少要测量 3~5 点。

脱附完毕后, 将六通阀 10 转至标定位置, 向混合气中注入已知体积的纯氮气, 以得到一个标准峰。带有仪器常数的仪器, 不需要测量标准峰。

8 结果的计算

8.1 采用简化 BET 装置时的结果计算

8.1.1 充入的氮气体积

充入的氮气体积(标准状态) V_e 由式(7)求出。

$$V_e = P_e(V_p + A_r H_r') \frac{273.15}{1.01325 \times 10^5 (273.15 + t)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

8.1.2 剩余的氮气体积

当吸附达到平衡后, 剩余的氮气体积(标准状态) V_{pr} 和 V_{br} 分别由式(8)和式(9)求出。

$$V_{pr} = P(V_p + V_{Ar} H_r') \frac{273.15}{1.01325 \times 10^5 (273.15 + t)} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$V_{br} = P(V_b - \frac{m}{\rho}) \frac{273.15}{1.01325 \times 10^5 (273.15 + t)} \quad \dots\dots\dots (9)$$

8.1.3 吸附的氮气体积

吸附的氮气体积(标准状态)由式(10)求出。

$$V = V_e - V_{pr} - V_{br} \quad \dots\dots\dots (10)$$

8.1.4 比表面积

试样的单分子层吸附体积 V_m 由式(6)求出, 其比表面积 S_w 和 S_v 由式(4)或式(5)求出。

8.2 采用连续流动色谱仪时的结果计算

8.2.1 相对压力

相对压力由式(11)求出。

$$P/P_0 = \frac{R_{N_2}}{R_T} \times \frac{P_A}{P_0} \quad \dots\dots\dots (11)$$

8.2.2 吸附的氮气体积

试样吸附的氮气体积由式(12)和式(13)求出。

$$V_s = V_t \frac{273.15 P_A}{1.01325 \times 10^5 (273.15 + t)} \dots\dots\dots (12)$$

$$V = V_s \frac{A_d}{A_s} \dots\dots\dots (13)$$

如果使用仪器常数,试样吸附的氮气体积由式(14)求出。

$$V = K \cdot A_d \cdot R_T \dots\dots\dots (14)$$

8.2.3 比表面积

试样的单分子层吸附体积 V_m 由式(1)或式(2)求出,其比表面积 S_w 或 S_v 由式(4)或式(5)求出。

8.3 结果精度

通常,比表面积的测量误差约为 2%,最大不超过 5%。

9 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a. 本标准编号;
- b. 鉴别试样的必要说明;
- c. 所用仪器类型;
- d. 脱气条件;
- e. 液氮的饱和蒸气压;
- f. BET 图的线性范围。如果采用单点法,应注明相对压力;
- g. 所得结果;
- h. 本标准未作规定的操作;
- i. 可能影响结果的任何情况。

附录 A
液氮饱和蒸气压
(参考件)

表 A1 氮的饱和蒸气压 P_0 、温度 t_s 和压差 P_{02} 的关系

P_{02}		P_0		$-t_s$	P_{02}		P_0		$-t_s$
kPa	mmHg	kPa	mmHg	°C	kPa	mmHg	kPa	mmHg	°C
20.00	150	98.67	740.1	196.00	23.86	179	112.99	847.5	194.84
20.13	151	98.79	741.0	195.98	24.00	180	113.52	851.5	194.80
20.27	152	99.26	744.5	195.95	24.13	181	113.86	854.0	194.77
20.40	153	99.86	749.0	195.90	24.26	182	114.52	859.0	194.72
20.53	154	100.39	753.0	195.85	24.40	183	115.06	863.0	194.68
20.66	155	100.79	756.0	195.82	24.53	184	115.39	865.5	194.65
20.80	156	101.26	759.5	195.78	24.66	185	115.92	869.5	194.61
20.93	157	101.79	763.5	195.73	24.80	186	116.46	873.5	194.57
21.06	158	102.26	767.0	195.69	24.93	187	116.86	876.5	194.54
21.20	159	102.79	771.0	195.65	25.06	188	117.32	880.0	194.50
21.33	160	103.32	775.0	195.60	25.20	189	117.86	884.0	194.46
21.46	161	103.72	778.0	195.57	25.33	190	118.39	888.0	194.42
21.60	162	104.26	782.0	195.53	25.46	191	118.79	891.0	194.39
21.73	163	104.86	786.5	195.49	25.60	192	119.32	895.0	194.35
21.86	164	105.32	790.0	195.44	25.73	193	119.92	899.5	194.31
22.00	165	105.92	794.5	195.40	25.86	194	120.46	903.5	194.27
22.13	166	106.39	798.0	195.35	26.00	195	120.92	907.0	194.24
22.26	167	106.86	801.5	195.32	26.13	196	121.46	911.0	194.20
22.40	168	107.46	806.0	195.27	26.26	197	121.92	914.5	194.17
22.53	169	107.99	810.0	195.23	26.40	198	122.59	919.5	194.12
22.66	170	108.52	814.0	195.19	26.53	199	122.99	922.5	194.09
22.80	171	108.99	817.5	195.15	26.66	200	123.46	926.0	194.06
22.93	172	109.52	821.5	195.11	26.80	201	123.99	930.0	194.02
23.06	173	110.06	825.5	195.07	26.93	202	124.72	935.5	193.98
23.20	174	110.52	829.0	195.03	27.06	203	124.99	937.5	193.95
23.33	175	111.06	833.0	194.99	27.20	204	125.52	941.5	193.91
23.46	176	111.59	837.0	194.95	27.33	205	125.99	945.0	193.88
23.60	177	111.99	840.0	194.92	27.46	206	126.39	948.0	193.85
23.73	178	112.46	843.5	194.88	27.60	207	126.92	952.0	193.81

续表 A1

P_{02}		P_0		$-t_s$	P_{02}		P_0		t_s
kPa	mmHg	kPa	mmHg	C	kPa	mmHg	kPa	mmHg	C
27.73	208	127.46	956.0	193.77	30.80	231	138.66	1 040.0	193.04
27.86	209	127.86	959.0	193.74	30.93	232	139.06	1 043.0	193.01
28.00	210	128.26	962.0	193.71	31.06	233	139.46	1 046.0	192.98
28.13	211	128.72	965.5	193.67	31.20	234	139.99	1 050.0	192.95
28.26	212	129.26	969.5	193.64	31.33	235	140.39	1 053.0	192.92
28.40	213	129.72	973.0	193.61	31.46	236	140.79	1 056.0	192.88
28.53	214	130.19	976.5	193.57	31.60	237	141.46	1 061.0	192.85
28.66	215	130.66	980.0	193.54	31.73	238	141.72	1 063.0	192.83
28.80	216	131.19	984.0	193.50	31.86	239	142.12	1 066.0	192.80
28.93	217	131.99	990.0	193.48	32.00	240	142.65	1 070.0	192.76
29.06	218	132.66	995.0	193.45	32.13	241	143.19	1 074.0	192.73
29.20	219	133.06	998.0	193.41	32.26	242	143.72	1 078.0	192.70
29.33	220	133.59	1 002.0	193.38	32.40	243	144.39	1 083.0	192.66
29.46	221	133.86	1 004.0	193.36	32.53	244	144.92	1 087.0	192.63
29.60	222	134.39	1 008.0	193.32	32.66	245	145.45	1 091.0	192.60
29.73	223	134.92	1 012.0	193.29	32.80	246	145.85	1 094.0	192.57
29.86	224	135.32	1 015.0	193.26	32.93	247	146.39	1 098.0	192.54
30.00	225	135.72	1 018.0	193.23	33.06	248	146.92	1 102.0	192.51
30.13	226	136.26	1 022.0	193.20	33.20	249	147.45	1 106.0	192.47
30.26	227	136.66	1 025.0	193.16	33.33	250	147.85	1 109.0	192.44
30.40	228	137.06	1 028.0	193.14	33.46	251	148.39	1 113.0	192.41
30.53	229	137.59	1 032.0	193.10	33.60	252	148.92	1 117.0	192.38
30.66	230	138.12	1 036.0	193.07	33.73	253	149.32	1 120.0	192.35

附加说明：

本标准由中国有色金属工业总公司提出。

本标准由冶金工业部钢铁研究总院负责起草。

本标准主要起草人李忠全、陈木兰。