

1 主题内容与适用范围

本标准规定了根据冷却曲线来确定热处理油的冷却性能的方法。
本标准适用于热处理油。

2 引用标准

- GB/T 260 石油产品水分测定法
- GB/T 265 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法
- GB/T 267 石油产品闪点与燃点测定法(开口杯法)
- GB/T 2614 镍铬—镍硅热电偶丝及分度表
- GB 4135—84 银
- SH 0004 橡胶工业用溶剂油

3 方法概要

将银探头加热到 810℃ 保持 2~3min 后, 迅速淬入试样中, 连续记录银探头温度下降与时间变化的函数曲线, 根据冷却曲线确定试样的冷却性能。

4 仪器与材料

4.1 仪器

- 4.1.1 冷却性能测定装置如图 1 所示, 是由装有可控温度装置的管式炉、X—Y 函数记录仪, 电位差计和银探头升降机构等组成。
- 4.1.2 银探头: ZJY—10 整体挤压银探头, 其结构及主要技术条件见附录 A。
- 4.1.3 万能表: 0.5 级。
- 4.1.4 X—Y 函数记录仪: 型号 LZ 3—204; 精度 0.5 级; 规格 25×30、220V、50Hz、0.5A(或相同规格、精度的其他型号记录仪)。
- 4.1.5 电位差计: 精度 0.1 级。
- 4.1.6 烧杯: 300mL。
- 4.1.7 封闭电炉: 1kV。
- 4.1.8 温度计: 0~150℃, 分度值为 1℃。

4.2 材料

- 4.2.1 金相砂纸: M10(800)或 M7(1000)。
- 4.2.2 抛光膏: 绿皂抛光膏。
- 4.2.3 绸布: 白色或黄色绸布。
- 4.2.4 溶剂油: 符合 SH 0004 规格。
- 4.2.5 标定液: 邻苯二甲酸二辛酯, 化学纯。

SH/T 0220—92

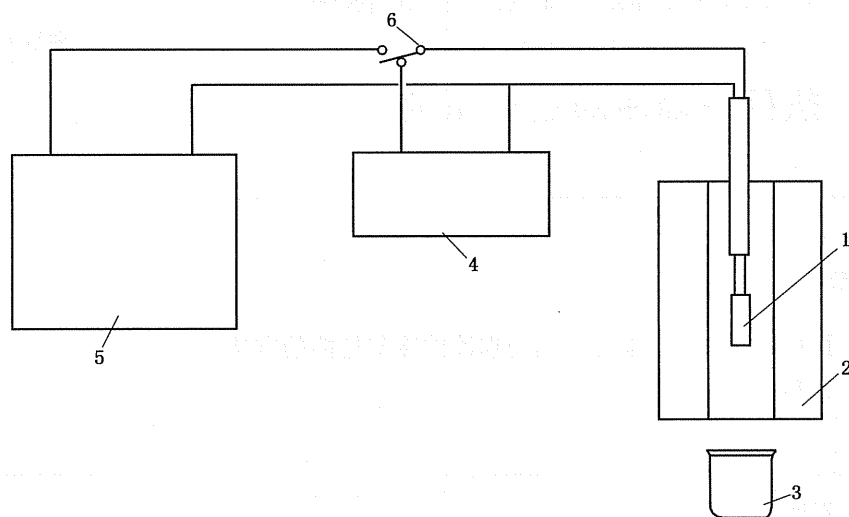


图 1 冷却性能测定装置

1—银探头；2—管式电炉；3—试样容器；4—电位差计；5— $X-Y$ 函数记录仪；6—转换开关

5 准备工作

5.1 用涂有抛光膏的绸布，对银探头表面进行抛光，使其呈现光亮的金属表面。再用溶剂油清洗、用干净的绸布擦干、用万能表测量两根热电偶丝是否相通。

5.2 将 300mL 烧杯按图 1 所示放在管式炉下，按 5.1 条准备好的银探头安放在管式炉中央位置，并调整好银探头的几何中心位于烧杯的中心，使银探头的下端与烧杯底部相距为 15mm。

5.3 将银探头热电偶丝分别与电位差计和 $X-Y$ 函数记录仪连接(见图 1)。将 $X-Y$ 函数记录仪的走纸速度拨到 1s/mV 档位上。

5.4 将银探头在管式炉中加热到 $810^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，并保持 2~3min。

5.5 在 300mL 烧杯中加入 250mL 标定液，并加热到 $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

5.6 开动 $X-Y$ 函数记录仪走纸开关，将已加热到 $810^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的银探头在 2s 内淬入标定液中。

5.7 根据冷却曲线测出标定液的冷却性能，应符合下列要求：

特性温度， $^{\circ}\text{C}$ 510 ± 10

从 800°C 冷却到 400°C 的时间，s 5.3 ± 0.3

如达不到上述要求，应对银探头按 5.1 条重新进行抛光，必要时可用金相砂纸轻轻打磨再抛光，然后重新进行标定。

6 试验步骤

6.1 将校正好的银探头在管式炉中加热到 $810^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，保持 2~3min。

6.2 向烧杯中注入试样 250mL，并加热到 $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，按 5.2 条置于管式炉下规定的位置。

6.3 启动 $X-Y$ 函数记录仪走纸开关，将银探头在 2s 内淬入试样中，记录银探头温度随时间变化的函数曲线。

6.4 每次试验后，应对银探头进行清洗。待银探头冷却到 60°C 以下时，用溶剂油清洗。如银探头表面留有漆膜或测得的冷却曲线不重复时，应按 5.7 条进行处理和标定。

7 计算

根据冷却曲线计算出试样的特性温度和从 800°C 冷却到 400°C 的时间。计算方法如下：沿曲线上

部突变区作两条切线，将切线交点平行 X 轴作引线交于曲线上的一点，该点对应的温度为特性温度；于 Y 轴 400°C 处引平行线交于曲线上一点，该点所对应的时间为从 800°C 冷却到 400°C 的时间（见图 2）。

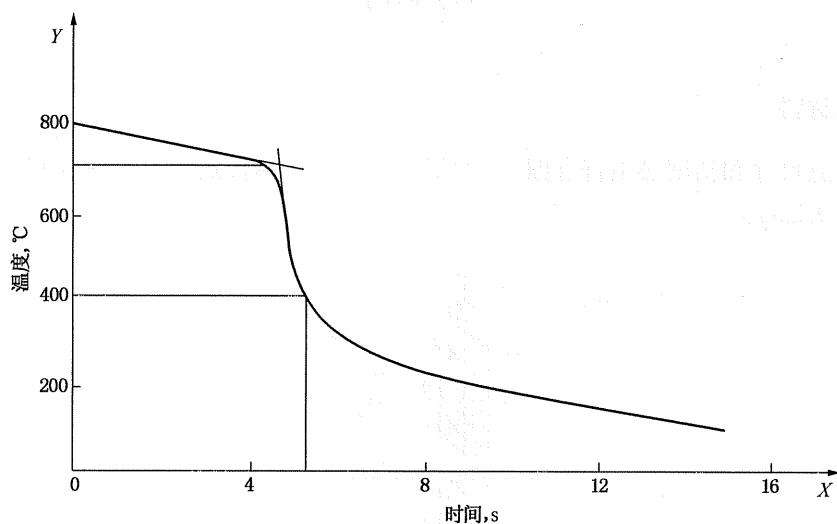


图 2 冷却曲线

8 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

- 8.1 重复性：同一操作者重复测定的两个结果之差不应大于表 1 中规定的数值。
8.2 再现性：不同实验室各自提出的两个结果之差不应大于表 1 中规定的数值。

表 1

| | 特性温度, $^{\circ}\text{C}$ | 从 800°C 冷却到 400°C 的时间, s |
|-----|--------------------------|--|
| 重复性 | 5 | 0.3 |
| 再现性 | 10 | 0.5 |

9 报告

取符合第 8 章要求的两个结果的算术平均值作为特性温度和从 800°C 冷却到 400°C 的时间。

SH/T 0220—92

附录 A

ZJY-10 整体挤压银探头技术条件

(补充件)

A1 制造精度及材料

A1.1 银探头制造尺寸和精度必须符合图 A1 的要求，热电偶热接点中心与银棒直径 10mm 中心线的偏差量不得超过 0.2mm。

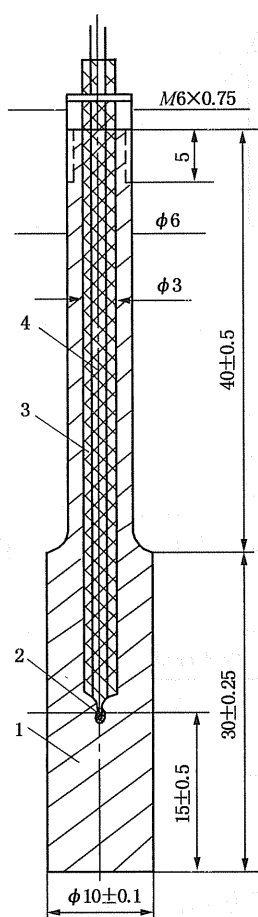


图 A1 ZJY-10 整体挤压银探头

1—银探头本体；2—热电偶热接点；3—热电偶；4—双孔瓷管

A1.2 热电偶热接点与银棒本体应紧密接合，经放大 100 倍检验不得有空隙和夹杂物。

A1.3 银探头必须采用一级(纯度为 99.99%)或二级(纯度为 99.95%)纯银(GB 4135)制造。

A1.4 热电偶是采用直径 0.5mm 镍铬-镍硅热电偶丝制备。当自由端为 0℃ 时其热电势应符合 EU-2(GB/T 2614)的规定。

A1.5 热电偶用瓷管，外径为 3mm，内径为 0.6mm 双孔瓷管，双孔中心距为 1.2mm。

A2 测试精度

A2.1 按本标准用标准油进行标定，银探头测试结果必须在下列规定范围之内：

特性温度，℃ 527 ± 5

特性时间, s 4.5 ± 0.2

从 800℃ 冷却到 400℃ 的时间, s 5.5 ± 0.3

A2.2 标准油的质量指标见表 A1:

表 A1

| 项 目 | 指 标 | 试 验 方 法 |
|-------------------------------|-----------|----------|
| 运动粘度(50℃), mm ² /s | 19 ~ 20 | GB/T 265 |
| 闪点(开口), ℃ 不低于 | 180 | GB/T 267 |
| 分子量 | 310 ~ 325 | 附录 B |
| 水分, % | 无 | GB/T 260 |

附 录 B

石油产品及添加剂数均分子量测定法

(气相渗透压法)

(补充件)

本方法适用于测定柴油和柴油以上馏分及添加剂的数均分子量(在 $100 \sim 2.5 \times 10^4$ 范围之间)。本方法也叫 VPO 法。

本方法对于容易缔合的物质不易或不能测准。

B1 方法概要

在恒温密闭、充有某溶剂饱和蒸气的测量室中, 一对匹配好的具有负温度系数的热敏电阻珠(见图 B1)上, 分别滴加纯溶剂和待测试样的溶液。由于溶液中溶剂的蒸气压低于纯溶剂同温度下的饱和蒸气压, 因此, 测量室中溶剂的饱和蒸气会凝聚于溶液滴上, 并放出相应的凝聚热, 使两个热敏电阻间产生温度差 ΔT 。该温差 ΔT 与待测试样浓度 C_2 的关系见式(B1):

$$\Delta T = A \times \frac{M_1}{M_2} \times C_2 \quad \dots\dots\dots (B1)$$

式中: M_1 、 M_2 ——分别为溶剂、溶质的分子量;

A ——比例常数。

全等臂电桥的不平衡电压 ΔV 与 ΔT 成正比, 即:

$$\Delta V = \frac{B \cdot E}{4T^2} \times \Delta T \quad \dots\dots\dots (B2)$$

式中: E ——电桥电压;

B ——热敏电阻材料系数;

T ——恒温体系的绝对温度, K。

综合式(B1)、式(B2)得式(B3):

$$\Delta V = K \times \frac{C_2}{M_2} \quad \dots\dots\dots (B3)$$

式中: K ——仪器常数。

测定已知分子量的标样, 求出 K 值后, 可测定未知试样的分子量。

SH/T 0220—92

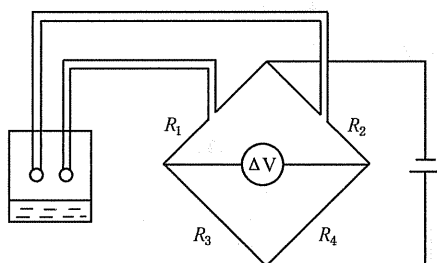


图 B1 VPO 仪测量部分示意图

B2 仪器

B2.1 分子量测定仪：推荐使用西德 K nauer 分子量测定仪。

B2.2 容量瓶；5mL 或其他容量。

B2.3 注射器：1mL，针头带弹簧。

B3 试剂

B3.1 菲：高纯度，作标样用；也可使用其他纯物质作为标样。要求标样在测定条件下，其蒸气压不超过 26.66Pa(0.2mmHg)。

B3.2 苯：优级纯，作溶剂用；一般情况下皆用苯作溶剂。试样用苯不能完全溶解时，也可以使用三氯甲烷(氯仿)、丙酮或其他溶剂。

B3.3 苯：化学纯，洗涤注射器针管用。

B3.4 石油醚：30~60℃，分析纯，洗涤注射器针管用。

B4 准备工作

B4.1 接通电源，打开稳压器及铝块加热系统开关，待测量室恒温到 45℃后，打开通用电子温度测量仪开关。

注：以苯为溶剂时，测试温度为 45℃；以氯仿或丙酮为溶剂时，测试温度为 37℃。

B4.2 通过进样口，往一对热敏电阻珠上各滴上 1 滴纯溶剂，重复稳定后，将表头灵敏度挡置于“128”或“8”，调好零点，按下“%”推进钮，同时，调节桥电压使指针指到 100%，此时可以测定。

B5 校准

B5.1 按相当于 100mL 溶液加标样菲 0.2~2g，配制 3~5 个标准溶液(每份溶液配 2~3mL)，其浓度用 C_w 表示，即每千克苯中含溶质菲的克数。

注：试样溶液的浓度范围由溶剂及试样分子量的大小而定。为得到一定的讯号，分子量越大，所需试样的浓度也应越大，与理想溶液偏离太大，会造成较大的偏差。

B5.2 用标准溶液冲洗测量热敏电阻珠，最后滴加 1 滴溶液于测量热敏电阻珠上，在参比热敏电阻珠上也滴加纯溶剂，稳定后记下读数，测定至读数重复为止。

B5.3 以浓度 C_w 为横坐标，对应的 $\Delta V/C_w$ 值为纵坐标作图，并外推到 $C_w=0$ ，求出 $(\Delta V/C_w)_0$ 之值(见图 B2)。

B5.4 根据公式 $K = M \times \frac{\Delta V}{C_w}$ ，求出仪器常数 K ，其中 M 为菲的分子量。

B6 试验步骤

B6.1 按每 100mL 溶液含待测试样 0.2~2g，配制待测试样溶液。

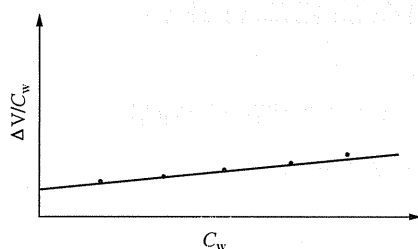


图 B2 $\frac{\Delta V}{C_w}$ 对 C_w 的相互关系

注：聚合物试样中低分子量杂质必须除净，否则测定结果偏低。

B6.2 按 B5.2 进行测定，记下表头读数。

B7 计算

B7.1 以试样的浓度 C_w 为横坐标，对应的 $\Delta V/C_w$ 之值为纵坐标作图，并外推求出 $(\Delta V/C_w)_0$ 之值。

B7.2 试样的分子量 M 按式(B4)计算：

$$M = \frac{K}{(\Delta V/C_w)_0} \dots\dots\dots (B4)$$

附加说明：

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由大连石油化工公司、第一汽车制造厂、天津热处理工艺研究所负责起草。

本标准主要起草人王东海、高兴校、曾广益、朱述民、徐莲芬。

本标准参照采用日本工业标准 JIS K 2242—1980《热处理油》中 5.2 条“冷却性能试验方法”。