

ONH-2000 对钛及钛合金中氧、氮的联合测定

陶虹

(云南钛业股份有限公司)

摘要 使用德国 ELTRA 公司的 ONH-2000 联合测定仪, 建立了脉冲惰性气熔化法测定钛及钛合金中氧、氮的分析方法。采用石墨套坩埚, 以镍篮做助熔剂, 确立了最佳实验条件: 对于 0.10~0.13 g 试样, 镍篮助熔剂的用量为 1 g, 分析功率为 0.55 kW。氧、氮的线性范围分别为 0.000 1%~0.1%、0.000 1%~0.01%(质量分数), 方法检出限分别为 0.000 045%、0.000 061%(质量分数)。采用本实验方法测定钛合金实际样品中氧、氮的测定结果与国家标准方法(GB/T 4698.7-2011 和 GB/T 4698.15-2011)的测定结果基本一致, 在最佳测定条件(排气功率 5.5 kW, 分析功率 5.0 kW, 加热提取时氧 35 s, 氮 65 s), 对标准样品进行测定, 结果良好。为钛及钛合金中氧、氮的同时测定提供了一条有效途径。

关键词 惰性气熔化法 氮、氧联合测定

1 前言

氧、氮、碳及氢元素是钛合金中主要非金属杂质。氧和氮对钛合金有显著的强化效果, 但却使其塑性下降; 钛合金中溶解过多的氢离子会产生氢化物, 氢含量上升, 也会形成脆化层, 使合金变脆。钛吸收气体后产生的硬脆表层深度可达 0.1~0.15 mm, 硬化程度为 20%~30%。由此可见, 氧、氮对钛合金的性能有着显著的影响, 准确快速检测钛合金中氧、氮对生产质量控制及产品质量把关都具有重要意义。金属中的氧、氮主要以化合态或固溶态存在, 氧、氮的含量对钛及钛合金性能的影响很大, 因此准确测定钛及钛合金中氧、氮的含量, 但要完全从钛及钛合金中同时抽取出氧、氮很困难, 必须探索合适的条件。本研究以镍篮助熔, 采用脉冲惰性气体熔融法同时测定钛及钛合金中氧、氮的含, 结果令人满意。本实验就检测系统的改进对高含量氧的测定做出讨论, 并对氧、氮的同时测定进行了研究。

2 实验

2.1 仪器与试剂

实验仪器与试剂: ONH-2000 联合测定仪, 高纯 He 气(He 体积分数为 99.999%); 高纯镍篮(氧质量分数可达 0.001 0%, 氮质量分数可达 0.000 5%, 氢质量分数可达 0.0001%); 石墨坩埚; 标准物质(见表 1)。纯 He 气(99. 95%), Ni 篮(用 75 mL HAt+25 mL HNO₃+1.5 mL HCl 混酸处理, 氧空白可达 0.002 0%, 氮空白可达到 0.000 8%)。

2.2 实验原理

金属在一定温度下, 钛及钛合金与助熔剂生成低熔点的合金而成为流动的熔体, 其中的氧从熔体中扩散出来并与石墨坩埚的碳反应生成 CO 和少量 CO₂, 氮生成 N₂。混合气体被载气带入红外检测池, 氧以 CO 和少量 CO₂先行被检测, 接着分析气体进入氧化铜催化装置使 CO 转化成 CO₂, 随后气体进入下一个 CO₂ 红外检测池, 把 CO₂ 测定出来, 通过计算得到总氧含量。然后载气带着混合气体进入洗气装置, CO₂ 被吸收。最后 N₂ 由载气带入氮检测池。氮检测池是热导池, 一旦分析气体进入热导池, 由于气体热导系数不同, 从而使热敏元件的温度和阻值发生变化, 通过电信号变化来测定氮含量。

2.3 试样量

一般来说, 试样量越大, 检测数据稳定性越好, 由于坩埚体积一定, 过大的试样量需大量助熔剂,

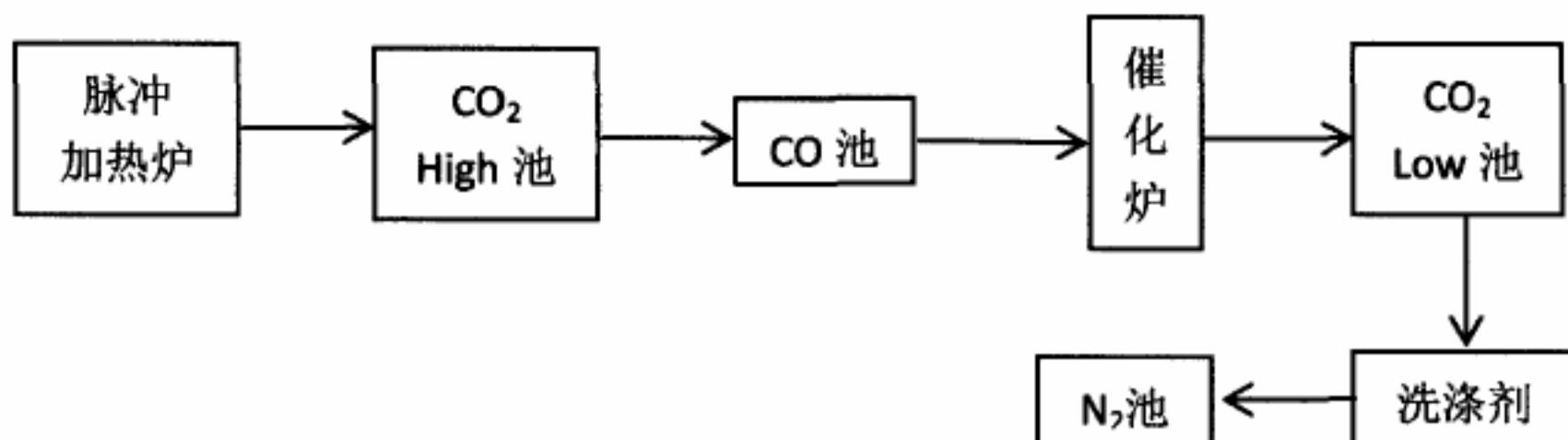


图 1 ELTRA ONH-2000 检测系统流程图

熔融时熔体易产生飞溅，坩埚发生龟裂，从而导致结果稳定性变差。因此，在助熔剂的最佳用量(1.0 g)下，改变试样量进行试验。试验前，先用车床或线切割将试样加工成直径为4 mm左右的环状或条状，再用剪线钳剪成所需要质量的试样。试验结果表明：当样品质量低于0.05 g时，由于样品量过少，会因各杂质元素在样品中分布不均造成测得结果波动较大；随着试样量增加，试样代表性越好，数据趋于稳定；当试样量为0.13~0.15 g时，各元素测定结果稳定，坩埚内熔体呈小球状，未见熔体飞溅和坩埚龟裂现象。实验选择0.13~0.15 g试样。

3.5 校准曲线及测定范围

按照仪器说明书的要求执行校准程序，对含量不

同的氧、氮的标准样品进行测定。以被测样品中各元素的质量分数y(叫 / %)与相应检测池的输出信号电压值z(V)绘制校准曲线，各元素线性方程及相关系数见表2。在测定样品时，由于载气、坩埚、助熔剂、加热炉等因素引入背景空白，因此，对钛合金中氧、氮含量同时测定的空白连续测定11次，计算其平均值及标准偏差。以氧、氮空白标准偏差的3倍为方法检出限，分别为0.000 045%(氧)、0.000 061%(氮)，以空白标准偏差的10倍为测定下限，分别为0.000 15%(氧)、0.000 20%(氮)。根据校准曲线线性范围和实际样品含量确定氧、氮的测定上限分别为0.5%、0.1%。

表 1 称样量试验

称样量/g		测定值/%	平均值/%
0.072	0.076	0.038	0.035 5
0.094	0.091	0.034	0.035 0
0.105	0.110	0.034	0.034
0.115	0.112	0.034	0.034 5
0.133	0.131	0.035	0.035 0

表 2 各元素校准曲线

元素	线性方程	相关系数	线性范围	ω/%
N	$Y=0.000\ 48x+0.000\ 19$	0.999 59	0.000 1~0.1	
O	$Y=0.000\ 63x-0.000\ 09$	0.999 94	0.000 1~0.01	

4 样品分析

按照实验方法，对某厂生产的3种钛合金样品

进行6次平行测定，并将测定结果与采用国家标准方法(GB/T4698.7-2011和GB/T4698.15-2011)的测定结果进行对照，结果见表3。

表3 钛合金实际样品中ONH的测定结果

样品	元素	测定值	ω /%	平均值		相对标准偏差 %
				ω /%	%	
1	O	0.033	0.034	0.033	0.033	
	N	0.005 6	0.005 0	0.005 2	0.005 3	
2	O	0.055	0.058	0.059	0.057	
	N	0.005 0	0.004 5	0.004 7	0.004 7	
3	O	0.068	0.066	0.065	0.066	
	N	0.010	0.011	0.010	0.010	
4	O	0.081	0.085	0.082	0.083	
	N	0.008 5	0.009	0.008 7	0.008 7	
5	O	0.112	0.116	0.113	0.114	
	N	0.013	0.012	0.012	0.012	

5 结论

用镍蓝包裹待测样品,选择套坩埚,在0.55 kW功率下熔融钛合金样品,能使样品中的氧化物、氮化物分解完全,氧、氮的测定结果与国家标准方法的测定结果一致,方法可用于钛和钛合金中氧、氮的同时测定。

参考文献:

[1]朱跃进,李素娟.惰气熔融法测定镁中氧、氢、氮[J].冶金分析,2011,31(12):28~30.

冶金分析,2011,31(12):28~30.

[2]中国国家标准化管理委员会.GB/T 4698.7-2011海绵钛、钛及钛合金化学分析方法:氧量、氮量的测定[S].北京:中国标准出版社,2011.

[3]中国国家标准化管理委员会.GB/T4698.15-2011海绵钛、钛及钛合金化学分析方法:氢量的测定[S].北京:中国标准出版社,2011.

[4]石新层,周恺,杨军红.惰性熔融-红外热导法同时测定铌钛合金中的氧和氮[J].冶金分析(Metallurgical Analysis),2010,30(12):30~32.