

V-5Cr-5Ti 合金中杂质元素氧、氮、氢的测定

卞 敏, 纪新华, 李英秋, 武红英

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要:采用脉冲红外吸收法、热导法和高频感应热导法分别测定了 V-5Cr-5Ti 合金试样中氧、氮和氢的含量。讨论了释放温度、电流、助熔剂、坩埚类型、空白值、试样量对测定结果的影响。结果表明:分析功率 5.0 kW, 采用高温坩埚、镍做助熔剂进行测定, 氧和氮的测定相对标准偏差分别为 8.8% 和 12.4% ($n=6$), 加标回收率分别为 93%~112% 和 90%~110%。分析功率 85%, 采用石英坩埚、镍做助熔剂进行测定, 氢的测定相对标准偏差优于 3% ($n=6$), 加标回收率为 96%~104%。

关键词: V-5Cr-5Ti 合金; 氧; 氮; 氢; 红外吸收法; 热导法

中图分类号: O657 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)04-0219-06

doi: 10.7538/hhx.2016.YX.2015023

Determination of Impurity Oxygen, Nitrogen and Hydrogen in V-5Cr-5Ti Alloys

BIAN Min, JI Xin-hua, LI Ying-qiu, WU Hong-ying

China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919(71), Mianyang 621900, China

Abstract: The determination of oxygen, nitrogen and hydrogen in V-5Cr-5Ti alloys by impulse heating inert gas fusion method and high frequency induction method was developed (oxygen by infrared determination and nitrogen, hydrogen by thermal conductivity). The influences of releasing temperature, current, fluxing agent, crucible material, blank value and sample mass on the determined result were emphatically discussed. The results show that oxygen and nitrogen in V-5Cr-5Ti alloys are determined with analytical power 5.0 kW, high temperature crucible and using nickel as flux, and the relative standard deviations (s_r) for oxygen and nitrogen are 8.8% and 12.4% ($n=6$), respectively, and the standard addition recoveries for oxygen and nitrogen are 93%-112% and 90%-110%, respectively. Hydrogen in V-5Cr-5Ti alloys are determined with analytical power 85%, quartz crucible and using nickel as flux, and the relative standard deviation (s_r) for hydrogen is 3% ($n=6$), and the standard addition recovery for hydrogen is 96%-104%.

Key words: V-5Cr-5Ti alloys; oxygen; nitrogen; hydrogen; IR absorption; thermal conductivity

钒合金具有良好的高温力学性能、高热应力因子以及低的活化性能等^[1-3],是聚变工程的结构材料,也是很好的储氢材料。目前,在国际能源机构的组织下,许多国家参与了钒合金在聚变领域的研究工作,研究人员发现氧含量升高会使合金的延展性降低,但对合金的强度影响较小,氧、氢联合作用下合金表现出很强的氢脆敏感性^[4-7]。钒是难熔金属,与非金属元素氧、氮、氢、碳等生成相应的化合物,这些化合物都属于难熔化合物,在性质上表现为高硬度、难熔、良好化学稳定性、高的生成热和高的晶格能。如何准确测定氧、氮、氢含量对研制高品质的钒合金材料具有重要意义。金属中气体元素氧、氮的测量方法主要有真空熔合法、惰性气氛熔法、凯氏法、高频感应加热-红外吸收法、中子活化法、质谱法等^[8]。金属中气体元素氢的测量方法主要有真空气体检验、第一气泡法、直接抽取法、脉冲熔浴法等^[9]。本工作采用脉冲红外吸收法、热导法同时测定钒合金中的氧、氮含量;采用高频感应热导法测定钒合金中氢含量,为工艺车间研制高性能的钒合金提供重要的技术支持,以满足钒合金熔炼过程中的控制分析及产品的质量检验需要,建立钒合金中不同非金属杂质元素分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及原材料

采用 LECO 公司 TC-436 氧氮分析仪和 RH402 氢分析仪进行试样中氧、氮、氢的分析测定。高氯酸镁 501-171;碱石棉 502-174;锡囊 502-040;镍囊 502-183;碳粉 501-073;标准坩埚 776-247;高温坩埚 782-720;石英坩埚 603-710;标准钢样 501-552, $w(\text{O}) = (0.014\ 3 \pm 0.000\ 6)\%$, $w(\text{N}) = (0.003\ 8 \pm 0.000\ 3)\%$;标准钢样 501-529, $w(\text{H}) = (5.2 \pm 0.4)\ \mu\text{g/g}$;以上原材料均为 LECO 公司生产。V-5Cr-5Ti 钒合金,自制。

1.2 方法原理

采用脉冲电极炉作为热源,氧氮分析使用石墨坩埚,其在分析中既起到反应容器、提供 C 为反应物的作用,又起到导热电极的作用。在石墨坩埚中加热熔融包裹在助熔剂内的 V-5Cr-5Ti 钒合金试样,使其释放出 CO、N₂ 及 H₂ 等混合气体,经氧化铜加热成 CO₂、N₂ 及 H₂O,用高纯氮气载入红外吸收池中,测出氧的含量,CO₂ 及 H₂O 分别被碱石棉和高氯酸镁吸收,剩余的 N₂

进入热导池中,测出氮的含量。

采用高频感应炉作为热源,氢分析使用石英坩埚,石英坩埚经预处理后,空白低且稳定。V-5Cr-5Ti 钒合金试样在石英坩埚中加热,释放出来的氢被高纯氮气载气带入热导池中,利用热导率传感器测量气体热导率的变化,根据变化量和氢含量的关系计算出试样中氢的含量。

1.3 仪器校正

氧、氮分析仪的校正:按照仪器使用说明书启动仪器,待仪器达到正常运行参数后,选取分析通道,称取约 0.5 g 的标样,分析 3~5 次,利用分析结果对仪器进行氧、氮校正。

氢分析仪的校正:按照仪器使用说明书启动仪器,待仪器达到正常运行参数后,选取分析通道,称取约 1 g 的标样,分析 3~5 次,利用分析结果对仪器进行氢校正。

1.4 空白实验

系统空白包括载气、石墨坩埚、助熔剂的空白。按试样分析的步骤,把预处理干净的镍囊,称取数份,进行系统空白测定。

1.5 试样分析

称取 V-5Cr-5Ti 合金试样 50~150 mg,用镍囊包裹,脱气功率 5.5 kW,分析功率 5.0 kW,采用高温坩埚,按仪器测定程序进行氧、氮含量分析。

称取 V-5Cr-5Ti 合金试样 50~150 mg,用镍囊包裹,热抽取程序,分析功率 85%(电流 0.65 A),采用石英坩埚,按仪器测定程序进行氢含量分析。

2 结果与讨论

2.1 V-5Cr-5Ti 合金试样中氧、氮的分析

2.1.1 释放温度的影响 V-5Cr-5Ti 合金的密度为 6.02 g/cm³,熔点为 1 900 °C。要使钒合金达到熔融状态并使其中的氧完全转化为 CO,氮以 N₂ 的形式释放,必须给其足够的热量。温度较低时,试样中的氧、氮可能释放不完全。温度越高,试样中氧、氮的不同存在形态与碳发生反应的速率高,信号峰越好,但温度过高,坩埚的石墨挥发、渗碳严重,容易造成结果偏低。氧、氮分析仪加热功率所对应的加热温度列于表 1。在 2 000~2 600 °C 的条件下对 V-5Cr-5Ti 合金试样中氧、氮含量进行分析,结果示于图 1。从图 1 可以看出:释放温度高于钒合金的熔点温度(1 900 °C)时,氧的释放无明显差异。而氮在 2 400 °C(对应的分析功率 5.0 kW 范围)释放效果最好。考虑到氧氮联

测,选择 5.0 kW(对应的加热温度 2 400 °C)作为 V-5Cr-5Ti 钒合金中氧、氮含量分析的加热功率。

2.1.2 助熔剂的影响 金属锡、镍是脉冲熔融-红外吸收法测定氧、氮常用的助熔剂。其作用主要是降低待测金属试样的熔点,增加熔体流动性,减少分析过程中试样的喷溅。本工作选用了几种不同的助熔剂,测量 V-5Cr-5Ti 钒合金试样中的氧、氮含量,结果列于表 2。从表 2 可以看出:采用镍浴可获得良好的助熔效果,而锡浴、Sn+Ni+C 浴在熔融时都有较多的喷溅和拖尾现象,较容易沾污电极。本工作选用镍作助熔剂。

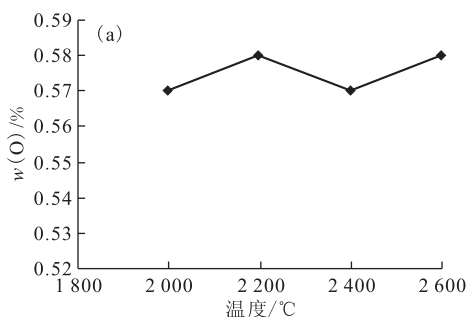


表 1 仪器不同分析功率所对应的相对温度
Table 1 Contrast of relative temperature with different analytical power

分析功率/kW	对应的温度/°C
3.5	≈1 800
4.0	≈2 000
4.5	≈2 200
5.0	≈2 400
5.5	≈2 600
7.0	≈3 000

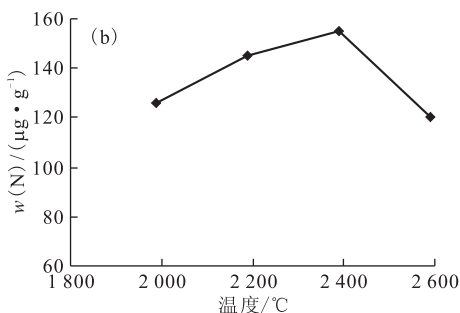


图 1 不同释放温度对 V-5Cr-5Ti 合金试样中氧(a)、氮(b)含量的影响

Fig. 1 Effect of oxygen(a) and nitrogen(b) concentration in V-5Cr-5Ti alloys sample with different releasing temperature

表 2 不同助熔剂下 V-5Cr-5Ti 合金试样中氧、氮含量分析

Table 2 Oxygen and nitrogen concentration in V-5Cr-5Ti alloys sample with different flux

助熔剂种类	w(O)/%	$\bar{w}(O)/\%$	w(N)/(μg·g ⁻¹)	$\bar{w}(N)/(μg·g-1)$	现象
Sn	0.29,0.31,0.25,0.37,0.28,0.26	0.29	73,101,89,96,64,121	91	喷溅较多
Ni	0.34,0.30,0.35,0.32,0.31,0.29	0.32	136,134,126,144,151,120	135	熔融好
Sn+Ni+C	0.30,0.20,0.28,0.32,0.24,0.34	0.28	73,146,134,92,120,152	120	喷溅多、有拖尾现象

2.1.3 坩埚类型的影响 石墨坩埚由高纯石墨粉制成,有不同的形状和大小,坩埚的设计对其应用有很大的影响。本工作分别采用标准坩埚、高温坩埚测量 V-5Cr-5Ti 钒合金试样中的氧、氮含量,结果列于表 3。从表 3 可以看出:采用标准坩埚,测量时有拖尾现象。本工作采用高温坩埚测量 V-5Cr-5Ti 钒合金试样中的氧、氮含量。

2.1.4 坩埚空白的影响 坩埚是空白的主要来

源之一,分析前必须在高温下除去其中的氧、氮。高温坩埚中氮的含量很低,经脱气处理后可去除。而脱气功率、脱气时间对坩埚中氧的影响很大,本工作选用不同的脱气功率和脱气时间,测定高温坩埚中氧的空白值,结果列于表 4。从表 4 可以看出:脱气功率不小于 5.5 kW,对坩埚进行高温脱气,空白值较低且稳定,为使脱气时间与分析时间取得一致,选择脱气功率 5.5 kW、时间 30 s 为高温坩埚的脱气条件。

表 3 不同类型坩埚对 V-5Cr-5Ti 合金试样中氧、氮含量分析

Table 3 Oxygen and nitrogen concentration in V-5Cr-5Ti alloys sample with different crucible

坩埚类型	w(O)/%	$\bar{w}(O)/\%$	w(N)/(μg·g ⁻¹)	$\bar{w}(N)/(μg·g-1)$	现象
标准坩埚	0.06,0.05,0.07,0.05,0.04,0.06	0.06	47,56,59,65,68,78	62	拖尾现象
高温坩埚	0.06,0.07,0.07,0.08,0.07,0.08	0.07	59,82,62,70,68,64	68	熔融好

表 4 不同脱气功率、时间下高温坩埚中氧的空白值

Table 4 Oxygen blank with different outgassing power and time in high temperature crucible

脱气功率/kW	脱气时间/s	氧空白值/%	空白范围/%
5.5	20	0.000 4,0.000 6,0.000 5	0.000 4~0.000 6
	30	0.000 3,0.000 4,0.000 5	0.000 3~0.000 5
6.0	20	0.000 3,0.000 5,0.000 6	0.000 3~0.000 6
	30	0.000 3,0.000 6,0.000 4	0.000 3~0.000 6

2.1.5 系统空白 系统空白包括载气、石墨坩埚、助熔剂。按试样分析的步骤,把预处理干净的镍囊,称取数份,进行系统空白测定,结果列于表 5。对系统空白值进行了 10 次测定,以 3 倍的标准偏差计算出方法的检出限:氧为 $4.47 \times 10^{-4} \%$,氮为 $0.75 \mu\text{g/g}$;以 10 倍的标准偏差计算出方法的测定下限:氧为 $0.001 5 \%$,氮为 $2.5 \mu\text{g/g}$ 。

2.1.6 试样量的影响 称取合适的试样量有助于防止试样的非均匀性,提高测量精度。试样量过小引入的误差较大,而试样量较大,则需要较多的助熔剂包裹,引入的系统空白会增大。选用不同试样量测量 V-5Cr-5Ti 钒合金试样中的氧、氮含量,结果示于图 2。从图 2 可以看出:试样量少于 50 mg,

称量误差、空白和仪器波动影响较大,测量精度较差。试样量在 50~125 mg 时,测量精度较好。试样量大于 150 mg 时,由于熔融后的比表面小,氧和氮的释放不充分也会造成结果偏低。因此,选取 V-5Cr-5Ti 钒合金的试样量为 50~125 mg。

2.1.7 精确度 V-5Cr-5Ti 钒合金试样中的氧、氮含量的标准偏差列于表 6。氧、氮的相对标准偏差分别为 8.3% 和 12.4% ($n=6$)。

2.1.8 回收率 为考察本实验方法测定 V-5Cr-5Ti 钒合金试样中氧、氮含量的可靠性,加入适量的氧、氮标样进行回收试验,结果列于表 7、表 8。由表 7、8 可知,氧的回收率为 93%~112%,氮的回收率为 90%~110%。

表 5 氧、氮测定时的系统空白

Table 5 System blank of oxygen and nitrogen concentration

氧空白测定值/%	平均值/%	$s/\%$	$s_r/\%$	氮空白测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$s/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$s_r/\%$
0.001 8,0.001 9,0.002 0,0.001 7, 0.001 7,0.001 6,0.001 8,0.001 9, 0.002 0,0.001 6	0.001 8	1.49×10^{-4}	8.3	2.0,1.5,1.6,2.2,1.8, 2.1,1.7,1.6,1.9,2.1	1.9	0.25	13

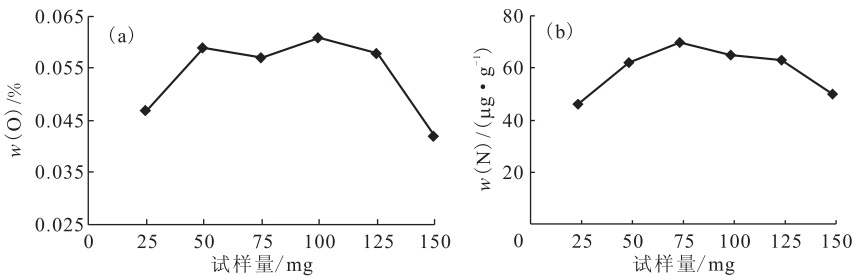


图 2 不同试样量对 V-5Cr-5Ti 合金试样中氧(a)、氮(b)含量的影响

Fig. 2 Effect of oxygen(a) and nitrogen(b) concentration in V-5Cr-5Ti alloys sample with different mass of the sample

表 6 V-5Cr-5Ti 合金试样中氧、氮含量测定的标准偏差

Table 6 s and s_r of oxygen and nitrogen concentration in V-5Cr-5Ti alloys sample

氧的测定值/%	平均值/%	$s/\%$	$s_r/\%$	氮的测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$s/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$s_r/\%$
0.047,0.041,0.049, 0.046,0.051,0.053	0.048	0.004	8.3	54,50,46,58,60,44	52	6.44	12.4

表 7 氧的回收率

Table 7 Recovery of oxygen

No.	测得 总氧量/%	加入 氧量/%	回收 氧量/%	回收率/%
1	0.019 2	0.007 1	0.007 1	100
2	0.020 8		0.008 0	112
3	0.018 7		0.006 8	96
4	0.023 1		0.006 6	93
5	0.024 5		0.007 3	103
6	0.018 7		0.007 8	109

表 8 氮的回收率

Table 8 Recovery of nitrogen

No.	测得总氮量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	加入氮量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收氮量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率/%
1	34	19	20	105
2	40		18	95
3	56		20	105
4	44		21	110
5	39		19	100
6	51		17	90

2.2 V-5Cr-5Ti 合金试样中氢的分析

2.2.1 氢释放电流的影响 金属中氢通过熔融或加热的方法提取出来,其完全释放是测量氢含量的关键所在。通过控制感应电流,给试样提供足够的释氢温度。当电流较低时,试样中的氢可能释放不完全。电流越高试样中氢越易释放,但过高时,试样粘连石英坩埚,熔剂挥发严重,容易造成结果偏低,因此电流也不宜过高。以不同的加热感应电流测量了 V-5Cr-5Ti 钒合金试样中氢含量,结果示于

表 9 不同助熔剂下 V-5Cr-5Ti 合金试样中氢含量分析

Table 9 Hydrogen concentration in V-5Cr-5Ti alloys sample with different flux

助熔剂	$w(\text{H})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\bar{w}(\text{H})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$s/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$s_r/\%$	现象
Sn	25,30,28,33,29,25	28	3.08	10.9	喷溅较多,有拖尾现象
Ni	35,33,32,34,29,28	32	2.79	8.75	熔融好

2.2.3 系统空白 系统空白主要来源于氮气、石英坩埚和助熔剂。氮气中存在的杂质气体可通过气体净化装置去除。石英坩埚本身不吸收 H_2 ,通过系统的吹扫功能可去除其空白。助熔剂的空白则是主要来源。把预处理干净镍囊,称取数份,放入石英坩埚内,进行空白实验,结果列于表 10。对系统空白值进行 10 次测定,以 3 倍的标准偏差计算出方法的检出限为 $0.174 \mu\text{g}/\text{g}$;以 10 倍的标准偏差计算出方法的测定下限为 $0.58 \mu\text{g}/\text{g}$ 。

2.2.4 试样量的影响 称取合适的试样量有助

图 3。从图 3 可以看出:随着感应电流的升高,氢含量增加,当感应电流为 $0.62 \sim 0.68 \text{ A}$ 时,氢的释放无明显差异。但当感应电流增高时,测量结果偏低。本工作选用感应电流 0.65 A (对应仪器的分析功率 85%)作为氢的加热分析功率。

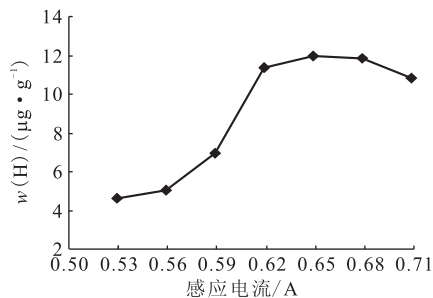


图 3 不同感应电流对 V-5Cr-5Ti 合金试样中氢释放的影响
Fig. 3 Effect of releasing hydrogen
in V-5Cr-5Ti alloys sample
with different induction current

2.2.2 助熔剂的影响 为使金属中的氢完全释放,提高其释放率和测量精度,需选择合适的助熔剂。一般金属中氢的分析,通常采用镍、锡等低熔点金属作助熔剂,以利于试样中的氢化物分解。选用了两种不同的助熔剂测量 V-5Cr-5Ti 钒合金试样中氢含量,结果列于表 9。从表 9 可以看出:采用镍作助熔剂可获得良好的助熔效果,而锡浴有较多的喷溅和拖尾现象,较容易沾污石英管,造成测量结果偏低。

于防止试样的非均匀性,可提高测量精度。试样量过小引入的误差较大,而试样量较大,则需要较多的助熔剂包裹,引入的系统空白会增大。选用不同的试样量测量 V-5Cr-5Ti 钒合金试样中氢含量,结果示于图 4。从图 4 可以看出:试样量少于 50 mg 时,称量误差、空白和仪器波动影响较大,测量精度较差。试样量在 $50 \sim 200 \text{ mg}$ 时,测量精度较好。试样量大于 200 mg 时,由于助熔剂的用量不够造成测量结果偏低。因此,选择钒合金的称样量为 $50 \sim 200 \text{ mg}$ 。

表 10 氢含量测定时的系统空白

Table 10 System blank of hydrogen concentration

氢空白/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$s/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$s_r/\%$
0.78, 0.62, 0.64, 0.76, 0.73, 0.70, 0.70, 0.62, 0.75, 0.69	0.70	0.058	8.3

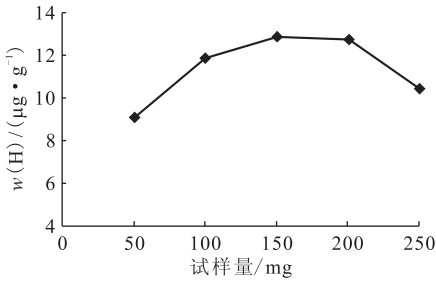


图 4 不同试样量对 V-5Cr-5Ti 合金试样中氢含量的影响
Fig. 4 Effect of hydrogen in V-5Cr-5Ti alloys sample with different mass of the sample

2.2.5 精确度 V-5Cr-5Ti 钒合金试样中的氢含量的标准偏差列于表 11。由表 11 可知,氢的相对标准偏差优于 3% ($n=6$)。

表 11 V-5Cr-5Ti 合金试样中氢含量测定的标准偏差
Table 11 s and s_r of hydrogen concentration in V-5Cr-5Ti alloys sample

氢的测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$s/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$s_r/\%$
11.15, 10.54, 10.81, 10.44, 10.98, 11.08	10.83	0.29	2.68

2.2.6 回收率 为考察本实验方法测定 V-5Cr-5Ti 钒合金试样中氢含量的可靠性,加入适量的氢标样进行回收率试验,结果列于表 12。由表 12 可知,氢的回收率在 96%~104% 之间。

表 12 氢的回收率
Table 12 Recovery of hydrogen

No.	测得总氢量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加入氢量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收氢量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率/%
1	2.72	1.60	1.61	101
2	2.91		1.62	101
3	2.79		1.53	96
4	2.69		1.59	99
5	2.77		1.66	104
6	2.72		1.62	101

3 结论

(1) 采用脉冲熔融红外吸收法及热导法测定 V-5Cr-5Ti 钒合金试样中氧、氮含量,称样量为 50~125 mg 时,使用高温坩埚,加入镍囊作助熔剂,脱气功率 5.5 kW,分析功率 5.0 kW 条件下,氧、氮含量的测定相对标准偏差分别为 8.3% 和 12.4% ($n=6$);加标回收率分别为 93%~112% 和 90%~110%。

(2) 采用高频感应热导法测定 V-5Cr-5Ti 钒合金试样中氢含量,称样量为 50~150 mg,使用热抽取程序,石英坩埚,镍囊作助熔剂,分析功率 85% (电流为 0.65 A) 条件下,氢含量的测定相对标准偏差小于 3% ($n=6$);加标回收率为 96%~104%。

参考文献:

- [1] Satou M, Abe K, Kayano H. High-temperature deformation of modified V-Ti-Cr-Si type alloys[J]. J Nucl Mater, 1991, 179-181: 757-761.
- [2] Rowcliffe A F, Zinkle S J, Hoelzer D T. Effect of strain rate on the tensile properties of unirradiated and irradiated V-4Cr-4Ti[J]. J Nucl Mater, 2000, 283-287: 508-512.
- [3] Taylor N P, Forty C B A, Petti D A, et al. The impact of materials selection on long-term activation in fusion power plants[J]. J Nucl Mater, 2000, 283-287: 28-34.
- [4] Joubert J M, Percheron-Guégan A. Hydrogen absorption in vanadium and niobium-based topologically close-packed structures[J]. J Alloys Compds, 2001, 317-318: 71-76.
- [5] Distefano J R, Pint B A, Devan J H, et al. Effects of oxygen and hydrogen at low pressure on the mechanical properties of V-Cr-Ti alloys[J]. J Nucl Mater, 2000, 283-287: 841-845.
- [6] Chen Ji-ming, Xu Zeng-yu, Yang Lin. The influence of hydrogen on tensile properties of V-base alloys developed in China[J]. J Nucl Mater, 2002, 307-311: 566-570.
- [7] Ohnuki S, Suda T, Watanabe S, et al. Hydrogen behavior in neutron irradiated V alloys[C] // 11th International Conference on Fusion Reactor Materials. Japan, 2003: 150-158.
- [8] 李婷,刘頌禹. 金属中气体分析进展[J]. 冶金分析, 1999, 19(6): 35-40.
- [9] 王蓬,王海舟. 金属中氢的分析技术进展[J]. 冶金分析, 2007, 27(3): 37-44.