

# 钛中氢成分分析标准物质研制

北京航空材料研究所 张克顺 李国豪 王彦龙

本文叙述了研制钛中氢成分分析标准物质的制备工艺和技术关键,对确定标准值的相关问题进行了试验,获得了良好结果。

## Study on the Composition Analysis of Hydrogen in Titanium Standard Materials

Zhang Keshun Li Guohao Wang Yanlong  
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

This paper describes the preparing process and key techniques for the standard materials used for analyzing the hydrogen in titanium. Good results are obtained from the tests to the corresponding problems in determining the standard values.

### 一、前言

由于钛及钛合金的良好综合性能,在宇航材料中占有很高比重。钛中的气体元素对其可塑性有很大影响。钛合金中氢含量高在使用过程中会产生氢脆性<sup>[1]</sup>。因此准确测定和监控钛及其合金中的氢含量对其应用是十分重要的。

随着现代测试技术的发展,在金属材料氢的分析方法中,大多采用仪器分析。这些仪器除了在灵敏度、精确度、稳定性和自动化程度的要求外,要获得准确数据是离不开应用标准物质的。标准物质是用来校准测量仪器、评价测试方法和保证测定值质量的。所采用的标准物质应与欲分析的试样的成分相近、共存元素相同、测定条件一致。

在国外,钛中氢成分的标样制成始于60年代初,其中详细报道的是美国国家标准局(NBS)杂记<sup>[2]</sup>,并介绍了3种含氢钛标样的研制概况及数据处理<sup>[3]</sup>。日本标准试料委员会(JSSC)认定的钛板中含氢标样是选用合格材料而制备的<sup>[4]</sup>。目前作为市售含氢钛标样,并被公认的是NBS SRM 352、352a、352b、354。在国内,上海八五钢厂于1985年探索了钛合金氢标样的研制<sup>[5]</sup>;但国内尚无该产品。

我们在调研了国内外钛中含氢标样研制的技术关键<sup>[6]</sup>基础上,经过了数年探索实验,应用充氢工艺、酸洗表层和协同分析定值,已研制成功了3种不同氢含量钛中氢标准物质,于1990年9月通过部级鉴定,于1991年11月经国家标准物质委员会审定,确认符合国家一级标准物质的技术要求;于1992年1月被国家技术监督局确定为国家一级标准物质,编号为GBW02610、

02611、02612。

### 二、研制工艺

#### 1. 原材料的选择

选取均匀厚度为2mm的TA1纯钛板,化学成分为钛基体,其余成分:Fe<0.30%,Si<0.15%,C<0.10%,N<0.05%,H<0.015%,O<0.15%。实测原材料中的含氢量为0.0024%。

#### 2. 样品加工

将钛板制样料切割成3mm×3mm×2mm块状用料,每块重量约0.1g。

#### 3. 充氢工艺

称取0.5kg切割成块状的钛样,用乙醚和乙醇分别清洗、吹干,置于有网孔的宽6.5cm、长50cm的钢板上,铺匀,再于表面上均匀撒上约10g钛屑,以利充氢加热时吸收进入系统中的氧。然后置入充氢炉腔中央部位。

为了消除原材料本底含氢量不均匀性对制样含氢量的影响,需在850℃加热温度下,真空除氢1小时以上,将样品内氢抽取排除。然后将炉温降低至300℃以下,充入按预计算量求出的氢气压力。

根据设定的钛样中含氢量为H(μg/g),样料重为W<sub>Ti</sub>,计算出充入氢气的质量m<sub>H<sub>2</sub></sub>:

$$m_{H_2} = H (\mu\text{g/g}) \times W_{Ti} \times 10^{-6} \quad (1)$$

换算为充入氢气体积V<sub>H<sub>2</sub></sub>:

$$V_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{d_{H_2}} = \frac{22.4 (l)}{2 (g)} \times m_{H_2} \quad (2)$$

依据充氢炉设备的腔体积为  $V$  (1), 按气体的状态方程式, 充入氢气的压力  $P_{H_2}$  按下式计算:

$$P_{H_2} = \frac{V_{H_2} T}{\sqrt{T_1}} \times P_1 \quad (3)$$

式中:

$T$ —充氢时炉腔温度 (K);  $T_1$ —室温 (K);  $P_1$ —计算充氢量时的大气压力 (Pa)。

充入定量氢气时, 先充入部分氩气, 充氩气后再充入一定量氢气。将充氢炉温度逐步升至  $800^\circ\text{C}$ , 在此温度下保持 2 小时, 关闭加热开关, 使炉温自然下降, 封闭保持 48 小时以上。待炉温降至室温, 即可开炉取出样品。

#### 4. 表层处理

经充氢后的钛样, 表层有不同程度的氧化, 需放入烧杯中, 用 9 份硝酸加 1 份氢氟酸的混酸处理。剧烈反应 1~2 分钟, 加入水, 并移出烧杯用自来水冲洗至无酸性。再用 2% 氢氧化钠溶液浸泡 10 分钟, 用自来水冲洗干净, 用蒸馏水清洗两遍。置入乙醇中清洗样品一次, 取出风干。经过上述处理的样品表面呈白色光泽, 无锈痕, 使用时可不再处理。

### 三、质量考查试验

1. 工艺考核: 3 种编号的充氢钛标样, 按计算充入氢的含量与实测结果相比较, 其差值均小于 5%, 证明此工艺制备不同含氢量的钛标准物质是可行的。

2. 均匀度检查: 本实验采用成熟的固定测定仪器和方法, 对充氢样品放置的不同部位进行了定位取样分析<sup>[7]</sup>, 从前、中、后各取 3 个点共计 9 个点, 每个点各分析 3 个数据。根据组间自由度  $f_1$  和组内自由度  $f_2$ , 分别求出 3 种标准物质的  $F$  值为 2.28、1.90、0.90。在显著性水平  $\alpha=0.05$ 、自由度  $f_1=8$ 、 $f_2=18$ , 求得临界值  $F_\alpha(f_1, f_2)=2.51$ 。由于 3 种标准物质的  $F < F_\alpha(f_1, f_2)$ , 证明充氢处理后氢在样品中的分布是均匀的。 $F$  检验规则是国家计量院建议采用的方法<sup>[8]</sup>。

样品瓶装后, 按随机号抽样分析, 证明样品中氢含量的分布是均匀的<sup>[7]</sup>。

3. 保存时间试验: 本标准物质定值后, 经过 3 年时间的抽样测试, 结果波动值小于 2S。

4. 标准物质经过技术鉴定, 提供国内外单位和厂家实用, 请两个单位用国产仪器检验, 测定结果如表 1。

表 1 钛中氢成分分析标准物质检验结果<sup>[9]</sup> (ppm)

分析单位	钢铁研究总院			贵州 170 厂	
	QCY-2			MHS-806	
仪器	QCY-2			MHS-806	
样品编号	GBW-02610	GBW-02611	GBW-02612	GBW-02611	GBW-02612
分析数据个数	6	6	7	6	6
平均值 $\bar{x}$	61.4	93.2	133.1	93.4	131.0
标准偏差 $S_x$	3.2	2.2	4.7	4.1	5.0
相对标准偏差 CV%	5.2	2.4	3.5	4.4	3.8

### 四、标准值的确定

根据对标准物质定值要求, 我们选择了具有灵敏度

高、精确度好并被国内外公认的仪器和方法, 其中包括绝对测量法, 参加本标准物质定值分析的单位及分析方法列于表 2。

表 2 参加标样分析的单位、方法及条件

序号	分析单位	分析方法	分析条件
1	北京有色金属研究院	RH-2 高频加热-热导	加 1gSn 助熔, 样重 0.1g
2	上海冶金研究所	真空加热-微压法	$T=1400^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$
3	沈阳金属研究所	高频加热-色谱法	小石墨坩埚加 Sn 助熔
4	沈阳飞机制造公司	EMGA-1110	脉冲加热、热导法
5	西安航空发动机公司	RH-2 高频加热-热导	加 1gSn 助熔, 样重 0.1g
6	北京航空材料研究所	RH-3 高频加热-热导	加 1.2gSn 助熔, 样重 0.1g

每个单位以所确定的分析方法和条件, 对每种标准物质连续测定, 分别报出 8 个以上测定数据。汇总数据, 求出各试验室分析数据的平均值和标准偏差。用狄克逊 (Dixon) 检验法剔除异常值, 用科克伦 (Cochran) 准则对每组数据进行等精度检验。本标准无剔除值, 故全部数

据参加标准值及不确定度的统计处理。

3 种标准物质的定值列于表 3。

### 五、结论

1. 经过研究、试验, 掌握了充氢工艺, 本工艺可根

表3 钛中氢成分分析标准物质定值 (ppm)

项 序 列	GBW02610		GBW02611		GBW02612	
	$\bar{X}_i$	$S_x$	$\bar{X}_i$	$S_x$	$\bar{X}_i$	$S_x$
1	65.1	2.3	94.8	2.1	135.1	3.9
2	56.0	3.2	95.4	3.0	131.3	5.3
3	60.5	0.7	90.8	1.1	129.5	0.5
4	61.4	1.7	93.6	3.8	131.4	2.8
5	63.4	3.2	97.0	2.7	137.8	6.0
6	63.3	1.7	94.4	1.8	131.9	2.4
总平均值 $\bar{X}$	61.6		94.3		132.8	
标准偏差 S	3.19		2.07		3.04	
相对标准偏差 CV (%)	5.2		2.2		2.3	
95% 极限值	61.6 ± 3.3		94.3 ± 2.17		132.8 ± 3.19	
定 值	62 ± 4		94 ± 3		133 ± 4	

注: 95% 极限值的计算:  $95\% \text{ 极限值} = \bar{X} \pm ts / \sqrt{n}$   
 $n$ : 实验室数; 序列中 1~6 为表 2 中分析单位序号。  
 $t = 2.571$ , 由  $t$  值分布表查得。

据不同含氢量的要求进行充氢处理标样, 充氢量与理论计算值基本一致。为立足国内和利用现有设备和条件进行充氢工艺取得了经验。

2. 充氢法制备的含氢钛标样, 经化学处理后表面光洁, 方法简单易行, 应用时无需再进行去表层或抛光, 可直接称取分析。

3. 本标准物质经定位取样和抽样分析, 证明均匀性良好。由 6 个单位采用不同仪器和分析方法的分析数据定值, 经过 3 年的保存试验、两个单位分析检验和国内外试用, 证明定值准确可靠。

4. 由专家组成的鉴定会确认本标准物质工艺可行, 定值准确、可靠、稳定, 达到了美国国家标准局 (NBS) 同类标准物质水平。现已由国家技术监督局审批为国家一级标准物质。

参考文献

1. Колачев Б. А. И Т. Д. *Металлургия*, 1974-643C
2. *Journal of Research of National Bureau of Standards-Physics and Chemistry*, Vol. 66A, No. 6, 1962
3. *NBS Standard Reference Materials Catalog*, 1970-80 Edition
4. 金属材料的标准ガス分析方法, チタニウム协会编, 1974
5. 钛合金氢标样的研制, 上海八五钢厂, 1985年8月
6. 金属中的气体分析, 张克顺、傅媛编译, 航空部 621 所, 1982
7. 钛中氢标样的研制, 北京航空材料研究所, 1990年
8. 标准物质及标准物质数据的统计处理, 冶金部情报标准研究所, 1984. 2
9. 全国气体分析学术报告会论文集 (上), 1991年, 1~016

本标准物质在研制过程中得到计量科学院的资助, 协作分析单位的支持及本所张少卿、龚章汉等同志的协作, 在此深表感谢。

(上接第 25 页)

第二次热处理温度变化的影响, 实际上是通过调整次生  $\alpha_2$  的形状和数量来调整力学性能。使用中可根据需要选择, 由于通常认为 Ti<sub>3</sub>Al 基金属最高使用温度为 815 °C, 所以认为采用这一温度是合理的。

2.  $\alpha_2 + \beta$  区处理的组织、性能和断裂

$\alpha_2 + \beta$  区不同温度处理后产生不同数量和大小初生  $\alpha_2$ , 在有足够畸变能的组织里, 即使变形前在同一  $\beta$  晶体中的初生  $\alpha_2$  和母体也不能完全符合柏格斯关系, 因它是畸变  $\beta$  相转变过来的。这种组织的断裂过程如图 8b 所示。每个  $\alpha_2$  解理面方向位置差别很大。并且随着  $\alpha_2 + \beta$  区处理温度的降低, 初生  $\alpha_2$  片增多并细化, 缩短位错滑移长度, 减少最小断裂单元尺寸, 这些因素都对提高塑性有利。但随着热处理温度降低,  $\beta$  相中合金元素例如 Al 明显下降, 削弱  $\beta$  固溶强化的效果<sup>[4]</sup>, 导致强度降低。

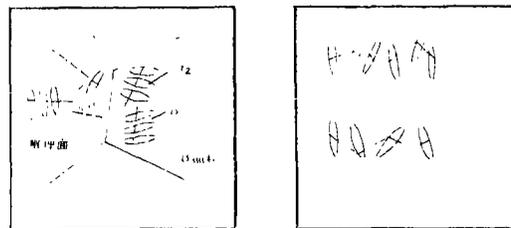
四、结 论

1. TD2 合金在本试验的双重处理中随着首次退火温度的升高, 强度升高, 塑性下降。

2.  $\beta$  区处理后随冷却速度的增加强度升高, 塑性下降。二次热处理温度升高 (760 °C ~ 870 °C) 合金强度下降, 室温塑性变化不大。

3. TD2 合金性能的变化主要取决于初生  $\alpha_2$  相的取向、数量和形状以及  $\beta$  相的固溶强化效果, 次生  $\alpha_2$  的数量形态对性能也有一定影响。

4. 具有网蓝状组织的 TD2 合金室温断裂过程, 主要是  $\alpha_2$  中解理面分离和  $\beta$  转变组织中微孔聚合或滑移带分离而联接解理面, 扩大裂纹直至断裂。所以通过热加工增加材料中的畸变, 改变初生  $\alpha_2$  取向, 减少  $\alpha_2$  的寸, 是提高合金塑性的重要条件。TD2 合金的高温拉伸性能更要重视晶界强化问题, 这一点还有待深入研究。



(a)  $\beta$  处理 (b)  $\alpha_2 + \beta$  处理

图 8 TD2 合金的断裂模式示意图

参 考 文 献

1. Ward, C H Williams, J C, (Sixth world Conference on Titanium), France 1988 P. 1103~1108
2. CHO Wonsuk, Williams, J C etc., (Metall Trans) Vol. 21 A. No. 3, 1990, P. 641~651
3. Gogia, A K Banerjee, D etc., (Metall Trans) Vol. 21A No. 3 1990, P. 609~625
4. Kestner-Weykamp H T etc., (scripta metall) 1989, Vol. 23, No. 10, P. 1697~1702