

钛合金化学酸洗后吸氢检测研究

Studies on the Determination of Hydrogen Adsorbed in Ti Alloy after Chemical Etching

韩 啸 (沈阳飞机工业集团有限公司, 沈阳 110034)

HAN Xiao (Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110034, China)

摘要: 应用热导检测原理, 使用 EMGA-621 设备, 进行载气、坩埚、锡粒等的干扰试验, 探索了钛合金最佳释放曲线及最佳试验条件。该方法已用于钛合金化学酸洗后吸氢检测工作中。

关键词: 热导检测; 空白试验; 标准偏差

中图分类号: O659.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 12-0016-02

Abstract: On the basis of this paper applied thermal conductivity principle, studied the interferences of carrier gas, crucible, tin grain were studied by means of apparatus EM GA-621, the best releasing curve and the best test condition were put forward. The method has been applied to the determination of hydrogen adsorbed in titanium alloy after chemical etching.

Key words: thermal conductivity determination; blank testing; RSD

本试验采用脉冲加热熔样热导检测的原理, 对钛合金化学酸洗以后, 测定其试片吸氢含量增加值的分析方法进行了试验和研究。

将打磨、清洗、烘干后的钛合金试片置入石墨坩埚中, 在高纯氩气流中用脉冲炉加热熔化后, 氢以自由分子形态释出, 在氩气流带动下经过滤、干燥进入热导检测器中, 由于氢气与氩气的热导系数不同, 致使热导丝的温度发生变化, 使惠斯通电桥产生电压信号, 其信号强度与混合气中氢的浓度存在函数关系, 据此可测定试片中氢的含量。氢含量的分析结果以 10^{-6} 为单位示出。

本文所提供的方法适合于测定钛合金中 $0\sim 300\times 10^{-6}$ 氢含量的范围。

钛合金熔融释放氢所需功率、温度、分析时间及积分时间中难点为钛合金熔融释放氢所需功率。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

高纯氩气: 纯度 $\geq 99.95\%$; 氮气: 普氮; 高纯石墨坩埚; 玻璃棉; 过氯酸镁: 结晶状; 钠石棉; 乙醚; 标准物质: 与试样基体相同、氢含量相近; 锡粒; 氧化铜。

1.2 仪器

日产 EMGA-621 定氢仪。

2 结果与讨论

2.1 功率及时间的条件试验

分析模式: 标准块, 试样: 氢含量 62×10^{-6} , TC4。

条件 1: 由于钛合金熔点近 1750°C , 因此设置功率: 坩埚除气 6kW , 分析功率 3kW 、温度 2100°C , 分析时间 100s , 积分时间: 60s 。

条件 2: 坩埚除气 6.1kW , 分析功率 3.1kW 、分析时间 120s , 积分时间 70s 。

条件 3: 坩埚除气 6.25kW , 分析功率 3.25kW 、分析时间 130s , 积分时间 75s 。

不同条件下测氢结果见表 1。

表 1 不同条件下测氢结果 ($\times 10^{-6}$)

Table 1 Results of hydrogen testing at different condition

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
条件 1	48	57	49	40	46	39	41	31	32	41
条件 2	54	57	43	54	41	39	51	50	41	49
条件 3	65	59	63	67	66	58	69	68	63	64

从表 1 可知最佳条件为条件 3。

2.2 坩埚、助熔剂及载气、试样的条件试验

试样用细砂轮打磨去除表面氧化层, 用乙醚清洗后风干待用, 重量范围: $0.010\sim 0.30\text{g}$ 。

空白试验

坩埚空白: 以同分析试样相同的步骤, 测定空白值, 空白值要稳定。

锡粒空白: 称取 0.050g 锡粒, 进行分析, 空白值要稳定。

空白试验结果见表 2。

表 2 坩埚空白试验数据 (×10⁻⁶)
Table 2 Testing data of blank value

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
坩埚	0.05	0.04	0.05	0.01	0.04	0.00	0.04	0.09	0.01	0.04
锡粒	0.08	0.06	0.09	0.04	0.07	0.03	0.04	0.11	0.04	0.08

从表 2 可以看出,高纯石墨坩埚在不加任何试样的情况下,仍然存在微量的氢,这主要是由于石墨坩埚本身微量的氢、载气氩气包含的氢所致。而助熔剂锡粒中仍包含有氢,因此必须校正以扣除空白。

2.3 仪器校正试验

2.3.1 试验方法

选定分析通道,设定好分析条件,选用与试样中 H₂ 含量相近、基体相同的标准物质校准仪器和分析方法。

本研究选用通道 3,钛合金标准 H₂ 含量: 23×10⁻⁶,允许误差为 ±3×10⁻⁶

2.3.2 测定

用试样夹将试样放入天平,称量,输入重量,小心放入进样器通道中,加入锡粒,按分析仪器说明书进行操作,在氩载气流 (0.4L/min) 下打开脉冲炉,放入坩埚,关闭脉冲炉,高温去气 50s,待平衡后,掉入试样,高温熔化。试样中的氢以分子形态释出,经过滤、干燥导入检测器。

校正前后氢含量的测定结果见表 3。

表 3 校正前后氢含量 (×10⁻⁶)
Table 3 Testing data of solid standard
before and after calibration

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
校正前	23.86	22.54	23.11	24.20	24.56	23.70	24.19	21.98	24.46	24.24
校正后	23.50	23.12	22.75	23.05	23.04	23.10	22.81	23.04	22.88	-

从表 3 数据中可以看出系统中坩埚、锡粒、载气氩气都存在微量的 H₂,使测定数据偏高,因此必须扣除空白,加以校正。

校正后平均值为: $\bar{x} = 23.03 \times 10^{-6}$; 绝对误差 = 0.03×10^{-6} ; 标准偏差 $S = 0.22 \times 10^{-6}$; 相对标准偏差 RSD= 0.96%。

从计算结果可以看出按该条件进行分析,其误差完全符合 H₂= 23×10⁻⁶±3×10⁻⁶ 的钛合金标准

要求。

2.4 对比试验

对比试验结果见表 4, 5。

表 4 钛合金样品氢分析结果 (×10⁻⁶)
Table 4 Testing data of hydrogen in titanium alloy

Ti-6Al-4V	测量值						S	RSD/ %	平均
镀层前	101.0	102.0	99.78	101.0	101.1	101.4	0.727	0.72	101.05
镀层后	106.4	106.0	106	105.7	105.9	105.3	0.366	0.35	105.88

表 5 在不同试验室不同设备同一样品进行对比试验 (×10⁻⁶)

Table 5 Comparing test data of hydrogen with same sample in different laboratories using different apparatus

Ti-6Al-4V	测量值						S	RSD/ %	平均
镀层前	100.7	101.2	102.1	99.8	101.1	100.0	0.85	0.84	100.8
镀层后	105.5	105.9	106.8	103.5	105.9	105.8	1.10	1.04	105.6

镀层前的钛合金我们作出的试验数据: H₂= 101.05×10⁻⁶, 对比试验数据氢含量为 100.8×10⁻⁶, 通过计算 $\bar{x} = 100.92 \times 10^{-6}$, $S = 0.18$, $RSD = 0.18\%$ 。

镀层后的钛合金我们作出的试验数据: H₂= 105.88×10⁻⁶, 对比试验数据氢含量为 105.6×10⁻⁶, 通过计算 $\bar{x} = 105.74$, $S = 0.20$, $RSD = 0.19\%$ 。

3 结论

通过对比试验确定的最佳试验条件,其分析数据的准确度、精密度都非常好。在不同的试验室、不同的人员及不同的设备上进行对比试验,其数据也非常接近。研究试验条件及试验数据已应用于生产实践中,并取得很好效果。

参考文献

[1] 美国材料和试验协会·ASTM E1447, 惰性气氛熔化热导检测方法测定钛和钛合金中氢 [R]·美国, 2002.
[2] GB 4698- 94, 钛合金化学实验方法 [S]·

收稿日期: 2001-11-08; 修订日期: 2002-08-08
作者简介: 韩 啸 (1968-), 男, 高级工程师, 研究方向: 金属中气体元素分析, 联系地址: 沈阳飞机工业 (集团) 有限公司 理化测试中心 (110034)。