

钢中氧氮氢同时测定方法中氢空白值的控制

钟 华

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川攀枝花 617000)

摘 要: 针对钢中氧、氮、氢同时测定方法中氢测定结果较低温测氢法异常偏高的问题, 进行了原因分析并提出了解决的办法。通过比较氢含量极低钢样的两种测定方法的氢结果, 得出氧、氮、氢同时测定方法中石墨坩埚的氢杂质是造成上述问题的主要原因。为降低石墨坩埚中的氢杂质, 实验提出将坩埚于 450~480 °C 加热处理 48 h 用于日常分析, 分析系统的氢空白值从 0.69 $\mu\text{g/g}$ 降低至 0.12 $\mu\text{g/g}$, 同时提高了方法的精密度, 11 次空白值的标准偏差为 0.06 $\mu\text{g/g}$ 。按实验提出的方法对氢空白进行控制后, 钢中氧、氮、氢同时测定方法中氢的分析结果与低温单独测氢法一致; 钢中 1.2~6.8 $\mu\text{g/g}$ 的氢测定结果, 相对标准偏差 (RSD, $n=5$) 在 1.0%~12.2%, 满足炼钢炉前分析的要求。

关键词: 氧; 氮; 氢; 钢; 氢空白值; 石墨坩埚; 预处理

文献标志码: A **文章编号:** 1000-7571(2016)05-0012-04

氧、氮、氢对钢材的性能影响较大, 在炉前冶炼过程中需进行精准控制, 快速、准确测定这 3 个气体元素含量, 对钢铁冶炼、材料研究具有重要的意义^[1-3]。现有快速测定钢中气体元素的方法普遍采用脉冲电极炉加热、惰气熔融法提取样品中氧、氮、氢。过去, 氢信号的检测采用热导法, 因此只能实现钢中氧、氢或氧、氮的同时测定; 目前, 已有将样品中释放的氢分子氧化成水蒸汽, 再采用红外吸收法检测氢信号的方法, 该法与红外吸收法测氧、热导法测氮接合在一起, 可实现一个样品中 3 个气体元素的同时测定, 大大提高了分析效率^[4-7]。

众所周知, 惰气熔融法提取钢中氧、氮、氢, 氢需要的释放温度最低, 约 2 000~2 200 °C; 氮的温度最高, 约 2 500 °C 以上, 因此 3 个气体元素同时测定的条件往往以释放氮的温度为准。由于标准型石墨坩埚能达到的温度较加热型坩埚(双层石墨坩埚)高^[8-9], 有利于氮的释放, 因此推荐方法采用标准型石墨坩埚, 于 5.0 kW 同时测定钢中 3 个气体元素。在方法实际运用中, 对于钢中 0. x $\mu\text{g/g}$ 水平的氢, 3 个元素同时测定法(简称高温法)的结果异常偏高^[10], 并且精密度较低温单独测氢法(简称低温法)差。本文就此问题产生的原因进行了分析, 并提出了相应的解决办法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与材料

TCH600 型氧氮氢分析仪(美国 LECO 公司, 高纯氮作载气, 红外吸收法测定氧和氢, 热导法测定氮)。

标准型石墨坩埚(LECO No. 776-247, 用于高温法)、高温型石墨坩埚(LECO No. 782-720, 用于低温法); 锡片(LECO No. 761-739, 0.5 g/片); 四氯化碳: 分析纯; 脱氢样品的制备: 将 $\phi 4$ mm \times 11 mm 质量约 1.00 g 的纯铁或低合金钢置于双层石墨坩埚(外坩埚: LECO No. 775-733、内坩埚: LECO No. 775-431)中, 于 1.8 kW 功率条件下, 加热样品 120 s 以脱除样品中残留的氢。钢中氢的标准样品, 其信息见表 1。

表 1 钢中氢标准样品

编号 No.	研制单位 Research institute	认定值 Certified/($\mu\text{g/g}$)
502-457	美国 LECO 公司	0.9 \pm 0.4
762-747	美国 LECO 公司	2.0 \pm 0.6
BS HON T*	美国 Brammer Standard 公司	2.7 \pm 0.5
502-416	美国 LECO 公司	5.4 \pm 0.6
SS-5-30	日本 Seishin Trading 公司	7.6 \pm 0.3

备注: * 用 800 # 碳化硅砂纸磨制。

收稿日期: 2015-01-13

作者简介: 钟 华(1972-), 男, 高级工程师, 主要从事无机材料中气体元素分析工作; E-mail: zhonghuap@126.com

1.2 分析参数

实验仪器推荐的钢中氧、氮、氢同时测定方法的主要分析参数: 脱气功率为 6.0 kW; 脱气 3 次、每次 15 s; 分析功率为 5.0 kW; 氢的最小分析时间为 60 s, 比较器水平为 5%。单独测定钢中氢的主要分析参数: 0.5 g 锡放入坩埚中与坩埚一起进行脱气操作, 脱气电流为 850 A, 脱气 3 次、每次 15 s; 分析电流为 765 A, 氢的最小分析时间为 60 s, 比较器水平为 1%。

1.3 实验方法

1.3.1 生产样品制备

将液氮冷却的样品($\phi 4\sim 5$ mm)夹持在台钳上, 用细锉刀快速抛光样品表面, 再切取成 1 g 大小, 置于四氯化碳中, 用超声波清洗样品 3 次, 每次约 10 s, 取出用冷风吹干, 置于干燥器中备用。

1.3.2 空白试验

手动输入样品质量 1.000 0 g 进行空白试验, 并进行空白补偿。设计了两种试验方案, 方法一: 不加入样品进行测定; 方法二: 加入 1.00 g 脱氢钢样进行测定。

1.3.3 样品分析

称取标准样品或试样, 置于仪器进样器中进行自动投样分析。用标准样品的结果确定氢的校正系数, 未知样品中氢量则按校正系数由分析软件自动计算得到。

2 结果与讨论

2.1 两种方法测定标样中氢的结果比较

分别用高温法和低温法对表 1 中 5 个钢中氢标样进行测定, 用 SS-5-30 标样的测定值确定氢的单元校正系数, 再重新计算其他标样中的氢量, 空白试验采用不加入任何样品进行测定。两种方法的测定结果见图 1。

从图 1 可见: 用同一个高点标样校准, 高温法测定得到的低氢标样结果较低温法异常偏高, 并且测

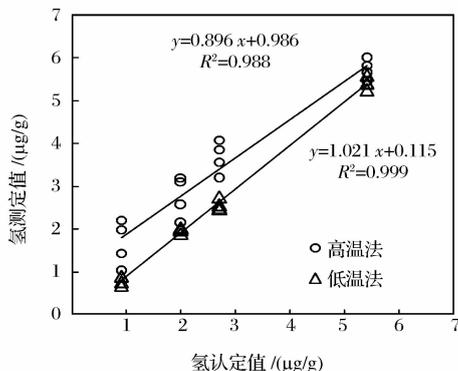


图 1 两种方法测定钢标样中氢的结果比较 ($n=4$)

Fig.1 Comparison of the determination results of hydrogen in steel certified reference materials with two kinds of test method

定值的平行性较低温法差。观察测定后的坩埚和熔体, 高温法的熔体在坩埚壁上产生剧烈侵蚀现象, 造成坩埚出现裂纹或孔洞; 而低温法的熔体位于坩埚的底部, 呈球状, 熔体仅对坩埚底部产生轻微地侵蚀。从上述结果和试验现象推断, 石墨坩埚中氢杂质并未降低到较低的水平, 高温法测定时, 熔体将石墨坩埚中的氢熔出, 造成低氢标样测定值偏高; 不加入钢样测得的氢空白值并没有体现出这一部分氢量。

2.2 两种空白试验比较

为证实高温法中低氢结果异常偏高的推论, 特进行了两种空白试验。理论上方法的空白试验应按分析条件测定不含待测物质的样品, 并且该样品基体与组分应与实际样品基本一致。由于用仪器法测定钢中气体元素时, 很难获得不含相应元素的样品, 在实际工作中, 通常采用不加入空白样的方法测定系统的空白值(文中方法一)。由于氢在钢中基本以固溶态存在, 故可在低于钢熔点的温度条件下加热提取钢中氢, 为此本方法按这一思路制备了脱氢钢样用于空白试验。两种空白试验的测定结果见表 2。

表 2 两种空白试验的氢测定结果比较

Table 2 Comparison of the determination results of hydrogen with two kinds of blank test

方法 Method	坩埚型号 Crucible model	样品 Sample	空白值 Blank value	平均值 Mean	标准偏差 SD
高温法	776-247	无	0.00, 0.00, -0.02, 0.01, 0.00	-0.002	0.01
		脱氢钢样	1.01, 0.55, 0.73, 0.36, 0.80	0.69	0.25
低温法	782-720	无	0.05, 0.01, 0.03, 0.04, 0.01	0.03	0.02
		脱氢钢样	0.04, 0.01, 0.04, 0.04, 0.01	0.03	0.02

从表 2 可见:低温法两种空白试验的结果一致,但高温法测定结果偏差较大;从低温法的结果可见:脱氢钢样中几乎不含氢,说明高温法测得的 0.69 $\mu\text{g/g}$ 氢结果应为石墨坩埚中的氢杂质,此结果较高并且精密差,对于钢中低含量氢的测定极为不利。

2.3 降低石墨坩埚中氢的措施

为提高低含量氢测定的准确性,需进一步降低坩埚中的氢杂质。考虑到石墨坩埚中氢杂质可能以碳氢化合物或水分形式存在于坩埚中,因此在实验中增加了坩埚的预处理步骤,即在测定前将坩埚于 450~480 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧处理 48 h。设定 6.0 kW 脱气功率,在不同脱气时间条件下,分别用原始坩埚和预处理过坩埚对脱氢钢样中的氢进行测定,结果见图 2。

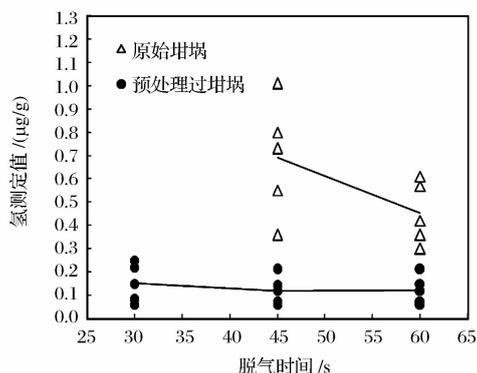


图 2 石墨坩埚对氢空白值的影响

Fig. 2 The influence of graphite crucible for hydrogen blank value

从图 2 可见:在相同脱气时间下,经预先加热处理过的坩埚测得的氢量均低于原始坩埚,这充分说明只采用仪器高温、短时间脱气方法不能将石墨坩埚中氢杂质降低到低的水平;在测定前对石墨坩埚进行预处理能有效降低其中的氢杂质,这可能是因为在坩埚预处理时,长时间的加热,使得石墨坩埚内部的氢通过扩散而被释放,因此降低了坩埚中的氢杂质。

2.4 方法的测定下限

按空白试验中方法二,加入脱氢钢样测定了 11 次氢空白值,其平均值为 0.12 $\mu\text{g/g}$,标准偏差为 0.06 $\mu\text{g/g}$,按 10 倍标准偏差计算得到高温法对氢测定下限为 0.6 $\mu\text{g/g}$,能满足炉前快速测定的要求。由于脱氢钢样中氧、氮量较高,在进行空白校正时,需将仪器软件计算的氧、氮空白信号值置零,保留氢的信号值,即可实现氢空白自动扣除。

3 样品分析

为验证本方法的效果,选取 5 g 钢中氢标准样品(由 LECO 公司研制)502-060(氢认定值为 5.56 \pm 0.33 $\mu\text{g/g}$)和 502-061(氢认定值为 2.06 \pm 0.30 $\mu\text{g/g}$)和 3 个炉前生产样,按实验方法制备成 1 g 的样品,分别用高温法和低温法测定氢量,结果见表 3。从表 3 可见:对高温法的氢空白值进行控制后,氢的测定结果与低温法一致,虽然高温法测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=5$)明显高于低温法,即其精密不如低温法良好,但能满足炉前控制的要求。

表 3 不同方法测定钢中氢结果的比对 ($n=5$)

Table 3 Comparison of the determination results of hydrogen in steel samples with different methods

样品 Sample	方法 Method	测定值 Found/ $(\mu\text{g/g})$	平均值 Average/ $(\mu\text{g/g})$	RSD/%
502-060	高温法	5.68, 5.68, 5.29, 5.75, 5.25	5.5	4.3
	低温法	5.70, 5.65, 5.60, 5.75, 5.72	5.7	1.0
502-061	高温法	1.94, 2.34, 1.94, 1.78, 2.05	2.0	10.4
	低温法	1.94, 1.91, 2.02, 1.97, 1.81	1.9	4.1
钢样 LF 1#	高温法	6.95, 6.57, 6.63, 6.84, 6.96	6.8	2.7
	低温法	6.63, 6.65, 6.76, 6.85, 6.65	6.7	1.4
钢样 VD 1#	高温法	1.55, 1.02, 1.32, 1.26, 1.20	1.3	11.5
	低温法	1.22, 1.13, 1.24, 1.17, 1.23	1.2	3.9
钢样 VD 2#	高温法	1.78, 1.38, 1.88, 1.50, 1.56	1.6	12.2
	低温法	1.54, 1.46, 1.62, 1.50, 1.63	1.6	4.8

4 结语

(1)由于采用惰气熔融法同时测定钢中氧、氮、氢含量时,分析温度高,熔体剧烈渗碳促使石墨坩埚中杂质氢的释放,造成钢中低含量氢的测定结果异

常偏高。

(2)短时间、高温脱气方法不易将石墨坩埚中的氢杂质降低;在 450~480 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧处理 48 h,可有效降低石墨坩埚中氢。

(3)不加入样品测得的氢空白值未反应出石墨

坩埚中氢杂质的水平, 宜采用脱氢钢样进行空白试验, 以提高钢中低氢测定的准确性。

参考文献:

- [1] 高海潮. 钢中氢、氮、氧的来源及其控制对策[J]. 炼钢, 2000, 16(2): 38-43.
GAO Hai-chao. Sources and control measures of hydrogen, nitrogen and oxygen in steel[J]. Steelmaking, 2000, 16(2): 38-43.
- [2] 王仪康, 李培基, 洗爱平, 等. 重轨钢除氢工艺探讨[J]. 钢铁, 1993, 28(1): 56-63.
WANG Yi-kang, LI Pei-ji, XIAN Ai-ping, et al. Surgery on hydrogen removal technique for heavy rail steel[J]. Iron and steel, 1993, 28(1): 56-63.
- [3] 李培基, 洗爱平, 王仪康, 等. U71Mn 重轨钢中的白点与含氢量[J]. 金属学报, 1992, 28(10): 445-447.
LI Pei-ji, XIAN Ai-ping, WANG Yi-kang, et al. Flakes and hydrogen content in U71Mn heavy rail steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1992, 28(10): 445-447.
- [4] Nonhlangabezo Mabho, Karin Bergers, Jorg Flock, et al. Determination of diffusible and total hydrogen concentration in coated and uncoated steel using melt and solid extraction techniques[J]. Talanta Part I, 2010, 82: 1298-1305.
- [5] 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.

- WANG Peng, WANG Hai-zhou. Recent progress in analytical technologies of hydrogen in metal[J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(3): 37-44.
- [6] 朱跃进. 金属中气体分析现状与未来[J]. 冶金分析, 2014, 34(3): 19-23.
ZHU Yue-jin. The status quo and prospect of gas analysis in metal[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(3): 19-23.
- [7] 唐权民, 张祖辉, 王文焱. TCH-600 氧、氮、氢分析仪在唐钢的应用[J]. 光谱实验室, 2006, 23(3): 503-505.
TANG Quan-min, ZHANG Zu-hui, WANG Wen-yan. Technical character of TCH-600 O, N and H analyzer and its comprehension application[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2006, 23(3): 503-505.
- [8] 何永年, 林文泉. 轴承钢中氧和氮的测定[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 1989, 9(5): 38-41.
- [9] 张长均, 王蓬, 黄小峰, 等. 氧氮氢气体分析仪的石墨坩埚升温过程研究[J]. 冶金分析, 2010, 30(11): 71-73.
ZHANG Chang-jun, WANG Peng, HUANG Xiao-feng, et al. Research on temperature process of graphite crucible in oxygen, nitrogen and hydrogen analyzer[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(11): 71-73.
- [10] 朱跃进, 李素娟, 邓羽, 等. 金属中氧氮氢联测技术的应用[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2008, 28(增 2): 1024-1026.

Control of hydrogen blank value in simultaneous determination of oxygen, nitrogen and hydrogen in steel

ZHONG Hua

(State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, PanGang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, China)

Abstract: During the simultaneous determination of oxygen, nitrogen and hydrogen in steel, the found results of hydrogen was abnormally higher than those obtained by low temperature hydrogen measurement method. The cause was analyzed and the solution was proposed. The steel sample with very low content of hydrogen was determined by these two methods. The results indicated that the hydrogen impurity in graphite crucible was the main reason to cause the problem above during the simultaneous determination of oxygen, nitrogen and hydrogen. In order to reduce the hydrogen impurity in graphite crucible, the crucible was thermally treated at 450-480 °C for 48 h before routine analysis. The blank value of hydrogen in analysis system was reduced from 0.69 $\mu\text{g/g}$ to 0.12 $\mu\text{g/g}$. Meanwhile, the precision of method was also improved. The standard deviation of blank value ($n=11$) was 0.06 $\mu\text{g/g}$. The hydrogen blank was controlled using the experimental method, and the analysis results of hydrogen during simultaneous determination of oxygen, nitrogen and hydrogen in steel were consistent with those obtained by low temperature hydrogen measurement method. When the hydrogen content in steel was in range of 1.2-6.8 $\mu\text{g/g}$, the relative standard deviations (RSD, $n=5$) were between 1.0% and 12.2%, which could meet the requirements of ladle analysis.

Key words: oxygen; nitrogen; hydrogen; steel; hydrogen blank; graphite crucible; pretreatment