

样品制备对钢中氧氮氢联合测定的影响

李 黠, 熊小庆, 陈 海

(柳州钢铁股份有限公司质量管理部原料分析室, 广西 柳州 545002)

摘 要 钢中的氧、氮、氢等气体元素对钢的性能和质量有明显的影响。准确测定钢中氢含量对改进炼钢工艺控制、改善钢材性能以及提高钢材质量具有重要意义。本文采用美国 LECO 公司的氧氮氢分析仪 TCH600 同时测定钢中氧、氮、氢的含量, 研究了不同的样品制备方式对分析结果准确性的影响, 通过比较不同的磨削方式、冷却方式和清晰方式, 确定了既准确又能适应生产节奏的样品制备方法和条件。

关键词 钢; 氧; 氮; 氢; 联合测定

中图分类号: TF7

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2023)02-0058-03

氧、氮、氢在钢中是有害元素, 会影响钢材的强度和塑性。氧是在炼钢过程中自然进入钢中的, 钢水凝固期间, 熔融金属中氧和碳反应生成一氧化碳, 可能产生气泡, 会降低钢材抗拉和抗冲击等机械性能, 其氧化夹杂物也是钢结构产生裂纹的主要起因^[1]。氮对钢材性能的影响与碳、磷相似, 随着氮含量的增加, 可使钢材的强度显著提高, 但塑性特别是韧性也显著降低, 可焊性变差, 冷脆性加剧; 同时增加时效倾向及冷脆性和热脆性, 损坏钢的焊接性能及冷弯性能。氢是一般钢中最有害的元素, 氢元素作为有害元素残留在钢中, 明显影响钢的质量和性能, 会引发白点、氢脆、气泡、针孔和表面裂纹等缺陷^[2]。钢中氢的含量在 0.3ppm 以上时就会产生白点造成氢脆^[3], 因此要准确测定钢中氧氮氢元素。因为氧、氮、氢都是气体元素, 在金属中含量很低, 其性质又相对较活泼, 测量难度很大, 对于样品的取、制和分析要求都很高。使用美国 LECO 公司的氧氮氢测定仪 (TCH600) 测定, 该仪器对氢元素的测量范围是 0.1ppm~0.25%, 精度可达 0.05ppm, 因此样品的取制、加工和保存方式对分析结果的准确性影响相对显著。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

LECO TCH-600 氧氮氢分析仪; 和澳 JQ-1 剪切机; 载气 (高纯氦气, 纯度 99.999% 以上); 动力气 (氩气, 杂质小于 0.5%); 丙酮 (分析纯); 无水乙醇 (分析纯); 石油醚 (分析纯); 石墨坩埚 (双层); 高氯酸镁 (粒度为 1.2mm~2mm); 氢氧化钠 (粒状, 粒度为 0.7mm~1.2mm)。

1.2 实验原理

快速测定钢中氧、氮、氢元素的方法一般采用脉

冲电极炉加热、惰气熔融法提取样品中氧、氮、氢, 将试样投入经脱气的石墨坩埚中, 用脉冲加热炉对石墨坩埚加热升温后, 样品被高温熔融, 样品中的氧元素转化为 CO (含少量 CO₂), 氮元素转化为氮气, 氢元素转化为氢气, 然后以高纯氦气 (含量 > 99.999%) 为载气, 上述混合气体通过高温的稀土氧化铜后, 混合气体中的一氧化碳转化为二氧化碳, 氢气转化为水, 水汽由专用红外检测池检测后转化为氢含量。然后混合气经过净化装置做干燥处理, 变为二氧化碳和氮气的混合气体, 气体经过红外池测定二氧化碳含量, 在热导检测池中测定氮气含量。

这样可以实现一个样品中 3 个气体元素的同时测定, 大大提高了分析效率。

1.3 空白确认

仪器分析均要求空白值相对稳定, 当分析结果与空白在同一数量级时, 空白值影响会很显著, 由于钢中氧氮氢含量较低, 因此我们考虑进行空白确认。在我们建立的氢元素分析方法中, 使用的石墨坩埚均进行过脱气处理, 经空白试验确认, 氧氮氢的空白值分别约为 (0.4 ± 0.2) ppm、(0.3 ± 0.1) ppm、(0.05 ± 0.02) ppm, 对分析结果影响可以忽略。

1.4 分析参数

在分析钢中气体元素含量时, 可采取惰性气体熔融法提取钢中氧、氮、氢, 氢元素需要的释放温度最低, 约 2000℃ ~2200℃; 氮元素所需温度最高, 约 2500℃ 以上, 因此, 氧、氮、氢同时测定的条件往往以释放氮的温度为准。分析提气功率过高会使得干扰峰高; 功率太低会导致释放不完全, 从而使得分析结果偏低。参考文献研究结果, 经实验, 确定 5.0kW 为最佳分析功率^[4], 石墨坩埚脱气功率 5.5kW, 脱气 2 次, 每次

20S。氧的最短分析时间为 30s, 比较器水平 1%; 氮的最短分析时间为 60s, 比较器水平 1%; 氢的最短分析时间为 60s, 比较器水平 1%。

2 结果与讨论

2.1 通过重复测量标准物质, 检测仪器的稳定性和分析方法的合理性

我们在进行钢中氧氮氢含量分析时, 由于空气中氧和氮含量分别高达 21% 和 78%, 故而如果处理不当或系统漏气极易造成对样品的污染和干扰, 导致分析结果数据不正确。因此分析测试前注意做好气路检漏以及分析方法参数的检查确认, 抽取两个标准物质进行重复测量, 在重复性条件下分别测量 5 次。

使用 1.4 中分析参数进行测量, 标准物质的精密度和准确度都较好, 仪器状态及方法较可靠。

2.2 试样加工

氮是惰性气体, 不易与金属形成氮化物, 常以固溶体的形式存在于金属中, 相对稳定。氧元素很活泼, 易与金属形成氧化物, 很少以固溶体的形式存在于金属中。H 是最轻的元素, 以固溶体的形式存在于金属中, 虽然其不易与金属形成氢化物, 但是氢很容易“流动”, 加热会逃逸, 遇潮会增氢^[5]。因此测量氧氮氢联合测定时, 应考虑氧和氢活泼的特性, 样品抽取和制备要求都很高, 要确保表面无油、光洁, 无水汽, 制备过程不能过热等。本方法使用直径 5mm 左右的真空试管取样, 水冷 2s 之后砸碎玻璃管, 完全水冷后置于液氮罐中低温保存。

2.2.1 用同一样品, 不同的制备方法, 研究不同制备方法对测量结果的影响

条件 1: 直接剪切。不去表面氧化层, 针状样从冷却液取出后, 不打磨表面薄氧化层, 直接剪切成 6mm 左右的颗粒, 选取表面平整, 无气孔的小颗粒, 用丙酮清洗掉油污, 晾干后进行测量。同时取了几截样品在空气中放置 4 个小时, 然后制成符合分析条件的样品颗粒进行测量。

按条件 1 加工样品, 操作简单, 样品制备速度快, 氢的测量精度可接受。但是该加工条件只适合 H 元素单独测定, 表面氧化层未去除, 不能排除 H 元素测量准确度受影响, 并且氧、氮、氢联合测定时必须去除表面氧化层, 否则影响氧、氮的测量。另外, 在没有磨制样品表面的情况下, 样品放置 4 个小时后, 氢元素也会逃逸, 测量精度不理想。

条件 2: 用车床车制样品。用车床快速车掉针状样

品表面的氧化薄皮, 剪切成 6mm 长左右的颗粒, 用丙酮清洗掉油污, 晾干后进行测量。

此加工方式去除氧化层速度比较快, 氧、氮的测量数据精度较好, 但氢元素测量精度不理想; 可能由于制样过程中样品发热造成氢元素逃逸, 测量结果明显偏低; 另外针状样品较细, 在车制样品的过程中样品经常弯断。

条件 3: 用锉刀快速挫样品表面。用锉刀快速搓掉样品表面的氧化皮, 剪切成 6mm 左右的颗粒, 用丙酮清洗掉油污, 晾干后进行测量。

加工条件 3 相较条件 4 样品制备速度快, 但仍是氢元素测量精度不理想; 在快速锉样的过程中, 样品发热造成氢元素逃逸, 测量结果明显偏低; 样品表面不够光洁, 纹路较深; 但氧、氮测量的精度尚可接受。

条件 4: 用锉刀缓慢轻挫样品表面。用锉刀缓慢轻挫针状样品表面, 挫掉样品表面的氧化皮, 剪切成 6mm 左右的颗粒, 用丙酮清洗掉油污, 晾干后进行测量。

按条件 4 加工后, 样品氧、氮、氢三个元素的测量结果精度较好, 但制备时间较长, 样品表面光洁度不够。

条件 5: 用砂纸打磨样品表面 (用三氧化二铝或碳化硅砂纸缓慢打掉针状样表面氧化皮), 然后剪切成 6mm 左右的颗粒, 用丙酮清洗掉油污, 晾干后进行测量。

按条件 5 加工, 测量精度好, 样品表面光洁度较好, 但样品制备时间较长, 难以满足炼钢生产时效性的要求。

通过实施以上试验方案, 我们可以看出, 在单氢测定时, 选用条件 1 制样方式, 即从冷却液中取出样品后直接剪切, 清洗表面后进行测量, 测量精度可接受, 并且样品制备过程操作简单, 耗时短, 但是仅限于单氢测定, 并且对于准确度的影响不确定, 而我们的样品一般需要氧、氮、氢同时测定, 因此大多数时候我们必须对试样表面的氧化层进行处理。将样品在空气中放置 2 个小时后再进行分析, 氢元素“逃逸”, 分析结果明显偏低。条件 4 及条件 5 的制样方法对氢的测量结果影响不大, 但是样品制备过程繁琐, 耗时较长, 因此我们尝试在条件 2、条件 3 的制备过程中对样品进行冷却, 这两种样品加工方式对氧和氮的测定影响较小, 因此为了解决加工过程中样品发热, 氢元素逃逸的问题, 分别实验了用有机溶剂 (无水乙醇) 冷却、空气风冷和无冷却三种方式对氢元素测量结果的影响:

2.2.2 不同冷却方式对氢元素测量结果的影响

实验条件:

1. 用车床车制样品, 车削样品表面氧化层时不进行冷却。

2. 用车床车制样品, 车削样品表面时, 滴加无水乙醇进行冷却。

3. 用车床车制样品, 车削样品表面时, 用气枪接空气进行风冷。

4. 用锉刀快速锉样品表面, 锉制样品时不进行冷却。

5. 用锉刀快速锉样品表面, 锉制样品时, 滴加无水乙醇进行冷却。

6. 用锉刀快速锉样品表面, 锉制样品时, 用气枪接空气进行风冷。

通过在表面处理时进行冷却, 使得样品保持在温度比较低的状态能有效防止氢元素从钢中“逃逸”。从上述实验数据可以看出, 不论是车床车制样品还是锉刀快速锉样品的表面, 用不同的冷却方式(无水乙醇/空气风冷)冷却效果都比较好, 分析结果比较一致, 因此表中标记为“可选”的方式都可以采用。而标记为“否”的方式从数据来看, 存在氢损的情况, 并且测量平行性较差。对于实验室来说, 在气温较低时, 使用空气冷却操作比较简单, 并且更节省成本, 但是考虑到南方夏季气温较高, 选用无水乙醇冷却效果更好。

2.3 样品清洗

由于样品在取制和加工过程中可能会接触到油污, 受到污染, 因此, 将样品加工成适合分析的颗粒后, 还需对样品进行清洗。查阅相关资料, 推荐使用的清洗用溶剂有丙酮、乙醚、无水乙醇、四氯化碳四种, 由于用于清洗的有机溶剂均带有轻微毒性, 考虑到当地采购的难易程度, 想用石油醚代替上述国标中推荐的丙酮、四氯化碳、乙醚等溶剂, 实验分别比较了石油醚、丙酮和无水乙醇的清洗效果, 不同溶剂清洗时分析结果比较一致, 都可以选用。但由于无水乙醇开封后易吸收水分, 不耐储, 放置时间长短对清洗效果有影响, 而石油醚几乎不溶于水, 更耐储, 同时相较丙酮在本地易于采购, 因此选用石油醚作为清洗溶剂。

作者注意到别的一些分析方法中, 氧的测定要求在超声波中用有机溶剂清洗 3min~7min, 然后用热风吹干; 氮的测定要求用有机溶剂清洗, 然后用热风吹干; 氢的测定, 用有机溶剂清洗后冷风吹干或自然风干。其中是否使用超声波清洗和冷、热风吹干的要求存在差异, 有可能这些因素会对测量结果造成影响。因此, 进行了不同清洗和干燥条件的实验。

实验条件:

1. 超声波清洗 3 分钟, 冷风吹干(或自然晾干)。
2. 超声波清洗 3 分钟, 热风吹干。

3. 不加超声波, 浸泡 5 分钟, 冷风吹干(或自然晾干)。

4. 不加超声波, 浸泡 5 分钟, 热风吹干。

从上述实验可以看出, 在清洗样品时是否使用超声波或是使用冷热风对氧和氮的测定结果影响不大。在不使用超声波清洗时, 氧的测定结果偶然出现偏高, 并且有拖尾峰出现, 可能由于样品没有吹干, 或者样品内部有小气泡等不确定的偶然因素, 从其他组数据可以排除时超声波清洗的影响。从三组氢的数据可以看出, 使用超声波清洗样品, 会加速氢的扩散, 另外样品的干燥过程中温度也不能过高, 热风吹干, 同样会使氢“逃逸”, 所以如果想加速清洗溶剂的挥发, 可以使用冷风吹干。

3 结论

氧氮氢等气体元素在钢中不稳定, 尤其是氢最为活泼, 分析过程中, 样品的加工方式直接影响到检测结果。从文中实验数据可以得出以下结论: 在试样的加工过程中, 应保持试样在较低的温度, 可以考虑用适当的方式对试样进行冷却, 可选用车削样品或用锉刀磨制样品表面, 在车削或磨制的同时使用无水乙醇或者冷空气吹扫对样品进行冷却; 另外, 在清洗剪成颗粒的试样时需注意, 单测氧、氮或是氧氮联合测时, 可以选用超声波震动清洗并热风吹干, 以提高侵袭和干燥效率, 但是在单氢测定或氧氮氢联合测定时, 不要使用超声波振动及热风干燥, 防止氢“逃逸”, 造成检测结果偏低。最后, 在分析检测时, 应确保仪器处于最佳状态, 以保证测量的准确度。

参考文献:

- [1] 陈军. 提高钢中氧氮分析准确性的探讨 [J]. 梅山科技, 2005(04):45-47.
- [2] 刘翰晟. 金属中氢、氧、氮的分析 [J]. 上海金属(有色分册), 1989, 10(04):58-59.
- [3] 鞍钢钢铁研究所, 沈阳钢铁研究所. 实用冶金分析 [M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1990.
- [4] 武斌, 刘小平. 钢中低含量氧的测定方法研究 [J]. 冶金分析, 2007, 27(增刊):76-78.
- [5] 朱跃进, 李素娟, 邓羽. 样品制备对金属中微量氧、氮、氢分析结果的影响 [J]. 冶金分析, 2008, 28(08):40-43.