惰气熔融红外吸收法测定锆及锆合金中痕量氢

高东旭*,王 宽#,王 芳,张 哲

西安汉唐分析检测有限公司, 陕西 西安

收稿日期: 2024年9月24日; 录用日期: 2024年11月28日; 发布日期: 2024年12月6日

摘要

锆及锆合金中的氢含量是影响材料性能的关键因素,通过对助熔剂、称样量、分析功率、脱气功率以及 仪器校准实验的探讨,建立了锆及锆合金中痕量氢的测定方法。实验使用LECO NH836氮氢分析仪进行 分析,在实验过程中,采用气体分析专用石墨套坩埚,并加入0.10~0.20g分析纯锡粒作为助熔剂。实验 优化参数如下:称取0.10~0.20g的试样、分析功率4000W、积分时间60s、脱气功率4500W。经空白 实验计算方法测定下限0.0000356%。根据实验方法对锆合金样品进行分析,氢含量测定结果相对标准 偏差(RSD)为7.31%,进行加标回收实验回收率为95%~105%。

关键词

锆, 锆合金, 氢, 惰性气体红外吸收法

Determination of Trace Hydrogen in Zirconium and Zirconium Alloys by Inert Gas Fusion Infrared Absorption Method

Dongxu Gao*, Kuan Wang#, Fang Wang, Zhe Zhang

Xi'an Hantang Analysis & Test Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

Received: Sep. 24th, 2024; accepted: Nov. 28th, 2024; published: Dec. 6th, 2024

Abstract

Hydrogen content in zirconium and zirconium alloys is a key factor affecting the material properties. A method for the determination of trace hydrogen in zirconium and zirconium alloys was

*第一作者。 #通讯作者。 established by exploring flux, weighing volume, analytical power, degassing power and instrument calibration experiments. The experiments were carried out using LECO NH836 nitrogen-hydrogen analyzer, in which a special graphite jacket crucible for gas analysis was used and $0.10 \sim 0.20$ g of analytically pure tin grains were added as flux. The optimized parameters were as follows: weighing $0.10 \sim 0.20$ g of specimen, analytical power of 4000 W, integration time of 60 s, degassing power of 4500 W. The lower limit of method determination was calculated as 0.0000356% after blank experiment. The zirconium alloy samples were analyzed according to the experimental method, and the relative standard deviation (RSD) of the hydrogen content was 7.31%, and the recoveries were $95\%\sim105\%$ in the spiked recovery experiments.

Keywords

Zirconium, Zirconium Alloy, Hydrogen, Inert Gas Infrared Absorption Method

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u> CO Open Access

1. 引言

氢是影响锆及锆合金材料性能的关键因素[1],高温下稳定性好[2],耐腐蚀性强[3],在诸多制造领域 中有着广泛应用。锆中氢含量的增加不仅会影响其拉伸、蠕变等力学性能,对材料耐腐蚀性也具有较大 影响[4]。现行国标 GB/T13747.21-2017 测定下限为 0.0005%,不能满足氢含量小于 0.0005%的锆及锆合金 样品检测需求,部分现有氢含量检测设备检测下限远低于国标,设备的发展为检测结果下探提供了依据, 国内外对现行标准的修订呼声日渐显现。惰性气体熔融红外吸收法在金属及合金中氢含量测定方面具有 高灵敏度和快速准确的特点[5]-[9],本研究建立了采用惰性气体熔融红外吸收法测定锆及锆合金中痕量 氢的新方法,可广泛应用于锆及锆合金中痕量氢的准确分析,为锆及锆合金在核能化工相关领域的使用 提供了重要支持。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器与试剂

NH836 氮氢分析仪(美国 LECO 公司)。工作参数:分析功率 4000 W、积分时间 60 秒、脱气功率 4500 W、脱气周期 2 个、脱气时间 15 s。Sartorius SQP 型天平,称量精度 0.1 mg;分析纯锡粒助熔剂;锆合金 标样:AR630-815B, ω(H)=0.0010% ±0.0004%; 氩气(质量分数不小于 99.95%)工作压力 22 Psi; 氮气工 作压力 40 Psi; 丙酮; 锉刀。

2.2. 检测原理

试样投掷于石墨坩埚中,在惰性气体气氛中加热样品使其融化,氢以分子形态释放并进入载气流中, 氢分子通过热的氧化铜后被转化为水,在特定的红外检测池中被检测。

2.3. 样品准备

试样表面用锉刀打磨至光亮,并投入丙酮进行清洗。取出试样待自然风干后,剪裁为约0.1g大小的 试样,再次用丙酮清洗并风干。

2.4. 检测程序

在气体分析专用石墨套坩埚中加入约 0.5g 锡粒助熔剂,设置仪器空白质量为 1.0000 g。在优化后的参数条件下启动分析,至少进行 3 次平行测定。空白值要求不大于 0.00010%,极差不大于 0.00005%,根据仪器提供的空白扣除指南操作空白补偿。选取锆合金标样 AR630,称样质量 0.1g 左右,进行至少 3 次标样测定以绘制标准曲线。最后称取 0.1~0.20 g 锆合金样品,进行试样分析,仪器直接给出样品的氢含量结果。

3. 结果和讨论

3.1. 称样量

在分析氢含量较低的锆合金样品时,需要控制样品的称样量。实验控制称样量在 0.05~0.25 g 之间进行比较实验,考察称样量对测定结果的影响,结果见表 1。

 Table 1. Influence of weighing amount on the results of trace hydrogen determination in zirconium alloys

 表 1. 称样量对锆合金中痕量氢测定结果的影响

称样量	氢测定值	平均值	RSD (%)
0.05	0.00013, 0.00027, 0.00019	0.00019	30.1
0.10	0.00036, 0.00040, 0.00034	0.00037	6.1
0.15	0.00030, 0.00035, 0.00032	0.00033	6.1
0.20	0.00030, 0.00031, 0.00035	0.00032	7.3
0.25	0.00026, 0.00029, 0.00034	0.00029	11.3

由表 1 分析:称样量在 0.05 g 时,测定值相对标准偏差(RSD)为 30.06%,测定结果的重复性较差, 是由于微量样品在称量过程中引入的误差所致。

称样量在 0.1 g、0.15 g、0.20 g、0.25 g 时,测定值显示出较低的 RSD 值,分别为 6.11%、6.06%、7.28%。这表示随着锆合金样品称样量的增加,测定结果的重复性得到了显著改善。实验结果表明称样量 在 0.10 g~0.25 g 范围内,称样量对测定结果没有影响。

3.2. 助熔剂用量

惰性气体红外吸收法测定氢含量时,助熔剂的加入量对测定结果影响较大。实验选用标样样品质量为 0.1 g,改变锡助熔剂加入量在 0.05~0.30 g 之间,进行比较实验,得到锡助熔剂的加入量对测定结果的影响,结果见表 2。

锡粒质量	氢测定值	结果与分析
0.05	0.00078	氢释放不完全,测定值偏低
0.10	0.00092	氢释放仍不完全,测定值略有提高,但仍偏低
0.15	0.00096	氢含量测定值开始接近稳定值,但效果不理想
0.20	0.00103	氢释放充分,测定值稳定,无喷溅现象
0.25	0.00105	无明显差异,增加用量未显著改善结果
0.30	0.00104	增加用量未对氢含量测定产生影响,但增加喷溅现象

 Table 2. Experiments to determine the amount of flux for tin pellets

 表 2. 锡粒助熔剂用量确定实验

由表 2 分析: 助熔剂量用量为 0.05 g 时, AR630 锆标样值偏低, 氢释放不完全; 而用量增至 0.10~0.30 g 时, 氢释放的结果相对较高且检测结果一致, 表明增加助溶剂用量有助于样品中氢释放。为避免高功率 下锡粒挥发产生过多灰尘, 实验中需要控制锡粒的添加量。通过实验对比加入 0.20~0.25 g 锡粒作为助熔 剂能使氢释放充分, 测定值稳定, 且坩埚内灰尘较少, 无喷溅现象。故实验最终确定以 0.20~0.25 g 的锡 粒作为最佳助熔剂用量。

3.3. 分析功率

在实验过程中,通过调节不同的加热功率: 3000 W, 3500 W, 4000 W, 4500 W, 5000 W, 进行比较 实验,分析 AR630 的检测数据,确定适合的分析功率,结果见图 1。



图 1. 分析功率对测定值的影响

图 1 展示了在不同分析功率(3000 W~5000 W)条件下,氢测定值的变化数据。随着分析功率的提升, 氢测定值经历了明显增加,尤其是在 3000 W~4000 W 功率趋势内,测定值变化相对较大。4000 W~5000 W 值稳定,表明在这些功率条件下,标样 AR630 中的氢释放更加完全。当功率达到 5000 W,观察到炉 膛灰尘增加,上下电极颗粒物增多。试验结果表明功率在 4000 W~4500 W 时分析结果基本稳定,本实验 确定 4000 W~4500 W 为最佳实验功率。

3.4. 积分时间

积分时间的确定基于释放曲线强度考虑,对锆合金样品中氢含量进行测定,由图 2 观察,仪器强度曲线在 60 秒时强度基本趋近于零。60 秒的积分时间确保微量成分也能在分析过程中被充分检测,同时 又能够避免因过长的积分时间而引入的背景噪声或不必要的信号干扰。因此本研究积分时间采用 60 s。



DOI: 10.12677/meng.2024.114021

3.5. 脱气功率

为确保样品在分析前, 仪器空白值处于较低而稳定的水平, 根据仪器说明书将脱气功率设置为略高于分析功率。在实验中分析功率已经被确定为 4000 W, 按照脱气功率略高于分析功率的说明, 将脱气功率设置为 4500 W。仪器脱气功率较小时易使基线不稳, 4500 W 的脱气功率能够保证基线稳定, 最大化 地移除石墨坩埚中影响分析结果的挥发性杂质组分。同时脱气阶段使用的高于分析阶段的功率, 有助于 加速脱气过程。因此本研究设置 4500 W 的脱气功率, 能有效地完成脱气工作。

3.6. 标准样品校准

为确保测定结果的准确性,选择与试样成分及氢含量接近的标准物质,进行单点校准。实验选用美国 ALPHA: AR630-815B 锆合金中氢(含量 0.0010% ±0.0004%)标准样品进行校准,绘制校准曲线,此标样在仪器中校准曲线为 y = 1.6726 × x。使用该校准曲线进行验证分析,验证结果显示在表 3 中。

Table 3. Standard sample calibration experiments (n = 3)表 3. 标准样品验证实验(n = 3)

标准样品	标准值	测定值	平均值	相对标准偏差
AR630-815B	0.0010 ± 0.0004	0.0010, 0.0010, 0.0010	0.0011	1.1

由表 3 分析:标准样品 AR630-815B 验证结果的平均值为 0.001005,相对标准偏差为 1.06%,表明测 定结果与标样定值基本一致,且具有较好的重复性。

3.7. 测定下限

根据确定的优化参数,进行空白实验。按照公式 X = Xb + KSb 计算实验的检测下限(其中 X 为测定 下限,w/%; Xb 是空白样本测定的平均值,%; K 为常数,一般取 10; Sb 是空白测定的标准偏差)。

Table	e 4. Lower limit of determination blank experiment
表 4.	测定下限空白实验

名称	测定值	平均值	标准偏差	测定下限
空白	0.0000182 0.0000186 0.0000147 0.0000160 0.0000153 0.0000179 0.0000140 0.0000150 0.0000135 0.0000128	0.0000156	0.000002	0.0000356

由表 4 分析: 连续测定 10 次空白后, 氢的平均值为 0.0000156%、标准偏差为 0.000002%, 按照公式 X = Xb + KSb 计算实验的检测下限: 计算得到的测定下限为 0.0000356%。

3.8. 精密度实验

采用优化后的实验参数,进行了锆合金样品中氢含量的精密度实验,结果见表 5。

表 5. 铝合金样品中氢测定精密度实验				
测定值	平均值	标准偏差	相对标准偏差	
0.000396, 0.000361, 0.000326, 0.000354, 0.000387, 0.000314, 0.000371, 0.000356, 0.000389	0.00036	0.000026	7.31	

Table 5. Precision experiments for hydrogen determination in zirconium alloy samples **表 5.** 锆合金样品中氢测定精密度实验

表 5 数据显示了锆合金样品中氢含量测定平均值为 0.000362%,标准偏差(SD)为 0.000026%,相对标准偏差(RSD)为 7.31%,结果表明该方法在锆合金痕量氢结果测定上的重复性好。

3.9. 加标回收实验

利用 AR630 锆合金标样进行加标,结果整理见表 6。

 Table 6. Spiked recovery experiments for hydrogen determination in zirconium alloy samples

 表 6.
 结合金样品中氢测定加标回收实验

测定值	加标量	测得总量	回收率
	0.000562	0.000896	97
	0.000806	0.00123	105
0.000362	0.00106	0.00135	95
	0.00139	0.00170	97
	0.00149	0.00193	104

表 6 数据显示, 回收率为 95%~105%, 这表明所采用的测定方法具有良好的准确性。

3.10. 方法对比实验

采用本文实验方法,使用 RH600 氢分析仪和 ONH836 氧氮氢分析仪对锆合金样品进行测定。本文测定结果为 0.00036%; RH600 氢分析仪采用红外法测定,测定结果为 0.00037%、0.00033%、0.00035%; ONH836 氧氮氢分析仪测定结果为 0.00033%、0.00034%、0.00037%。结果表明测定值相对吻合。

4. 结论

本文全面研究使用 NH836 氮氢分析仪、基于惰性气体红外吸收法测定锆及锆合金中氢含量的关键参数:样品最佳称样量 0.10~0.20 g、助熔剂用量 0.20~0.25 g、分析功率 4000 W~4500 W,积分时间 60 s、脱气功率 4500 w。计算方法测定下限为 0.0000356%。本研究对关键参数的探讨有助于提高锆合金氢含量测定的下限,对测定结果准确性的保证具有一定意义,对采用相同或近似型号的氢分析设备参数提供了参考,为未来相关标准的修订提供了参考依据。

基金项目

陕西省创新能力支撑计划项目(2024CX-GXPT 28)。

参考文献

[1] 崔怡然,杨忠波. 氢对核用锆合金力学性能的影响[J]. 材料导报,2022,36(S2):258-262.

- [2] 郭晓明, 尹泓卜, 胡述伟, 邱玺, 蒲曾坪, 肖忠. 锆合金中氢化物析出对包壳力学性能的影响研究[J]. 科技视界, 2024, 14(12): 37-43.
- [3] 毛亚婧, 段文荣, 姚美意, 等. 锆合金中的氢对其在 400 °C 过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响[J]. 上海金属, 2018, 40(6): 1-6.
- [4] 王宽, 高东旭, 王芳, 等. 惰气熔融-红外吸收法测定钽钨合金中氢[J]. 冶金分析, 2022, 42(4): 34-37.
- [5] 钟华. 脉冲加热-红外吸收光谱法测定钒铝合金中氢[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(2): 56-59.
- [6] 王宽,周恺,李波,孙宝莲,郑伟,梁清华. 惰气熔融-红外/热导法同时测定锆合金中氧和氮[J]. 冶金分析, 2017, 37(1): 81-84.
- [7] 朱跃进, 李素娟, 高鹏. 脉冲热导法测定铝中氢的探讨[J]. 冶金分析, 2016, 36(12): 18-25.
- [8] 王晓旋,卜兆杰,黄健强,李文新. 惰气熔融-红外热导法测定 12Cr_2Mo_1R 焊缝金属中氧氮氢[J]. 冶金分析, 2017, 37(7): 63-67.
- [9] 谢君, 张琳, 朱瑛才, 侯桂臣, 周亦胄, 朱跃进. 金属中超低氢的分析研究[J]. 冶金分析, 2021, 41(5): 1-8.