

金属材料表层氢的相对测定

白周建

(西安航天发动机厂, 陕西 西安 710100)

摘 要: 金属材料表层氢的测定是一个难点。依据表层氢的释放特点, 在 RH600 型氢测定仪上建立了表层氢的相对测定方法。该方法采用逐步提高电极炉加热功率的方式, 测定并记录材料释放的表层氢, 为生产中如材料的表层吸氢问题, 提供直接数据依据。

关键词: 表层氢; 内部氢; 相对测定

中图分类号: TG115

文献标识码: B

文章编号: (2008) 02-0041-04

Relative determination of surface hydrogen in metal materials

Bai Zhoujian

(Xi'an Space Engine Factory, Xi'an 710100, China)

Abstract: It's difficult to determine the hydrogen content in surface layers of metal materials. According to the release characteristics of surface hydrogen, this paper establishes the relative hydrogen determining method for RH600 Hydrogen Determining Device, which provides direct data for the problems in the production, such as the hydrogen absorption in surface layers of metal materials.

Key words: surface hydrogen; internal hydrogen; relative determination

1 引言

金属材料中的氢含量一般比较低, 当其含量较高时, 将引起氢脆现象, 使得材料的性能恶化。因此, 确定材料中氢含量有着特别重要的意义。在实际生产中, 如在酸洗工艺中, 许多材料

有表层吸氢现象, 导致材料表层中含氢量增大, 使材料性能恶化。因此, 知道材料表层的含氢量, 同样有着非常重要的意义。金属材料中的氢含量测定已有成熟的方法和国家标准, 但金属材料表层含氢量的测定还没有可靠的方法和标准。

该试验是在 RH600 型氢测定仪上, 依据材料中氢在检测过程中的释放特点, 建立了金属材

收稿日期: 2007-11-22; 修回日期: 2008-02-25。

作者简介: 白周建 (1971—), 男, 高级工程师, 研究领域为金属材料元素分析。

料表层氢的相对测定方法。

2 表层氢测定方法

金属材料中的氢测定一般采用氢测定仪测定，它主要用于材料中氢含量的测定。但材料表层中氢含量的测定仍是一个难点。首先，通过原子激发等形式的表面测定技术由于氢的光谱特性而对此无能为力。其次采用氢测定仪得到的将是材料中全部氢含量，而无法确切得到材料表层的氢含量。

试验利用我厂现有的 RH600 型氢测定仪对材料中的表层氢含量进行了测定和试验，建立了金属材料表层氢含量的相对测定方法，该方法对解决一些实际问题提供了直接数据。

3 表层氢含量测定原理

该方法利用以下原理建立，在惰性气氛保护下，用电极炉对试样进行加热，随着时间的增加，试样温度逐步提高，材料中的氢逐步得到释放。开始释放的是材料表层中的氢（此时试样未熔解），并逐步向里推进（试样开始部分熔解）。当试样完全熔解后，将释放出材料中的全部氢。在整个过程中，以加热时间为横坐标，氢含量的检测强度为纵坐标，记录试验数据，通过积分即可得到相应的数据。当电极炉的加热功率合适时，可使材料表层氢释放又无法使试样熔解（试样保持完好的外形），此时检测得到的将是材料表层氢释放的检测信号。

在实际检测过程中，采用逐步提高电极炉加热功率方式，对试样进行加热。首先采用使材料表层氢释放又不使材料熔解的加热功率对试样进行加热，将材料表层中的氢完全释放，然后，提高加热功率使材料完全熔解，将材料中剩余氢完全释放。在这个氢释放曲线中间将出现一个氢检测信号的低谷，此低谷前的释放曲线就是材料表层中的氢所造成的，将此低谷前的数据进行积分，就可得到材料表层中的含氢量（以下简称表层氢），此低谷后的释放曲线为试样内部的氢释

放造成的。将此进行积分即可得到剩余的即为材料内部的含氢量（以下简称内部氢）。全部积分即为材料中的全部含氢量（以下简称全氢）。

4 表层氢含量测定方法的确定

根据表层氢含量测定原理，需确定以下参数：

- (1) 表层氢释放的电极炉功率和释放时间；
- (2) 将试样熔解并使内部氢完全释放的电极炉功率和释放时间。

4.1 表层氢释放的电极炉功率和释放时间的确定

为了得到表层氢释放的电极炉功率，首先必须得到释放氢的最低电极炉功率（当小于此功率时，材料中的氢无论是表层氢还是内部氢都将无法释放或不完全释放）。这样我们需要建立一个电极炉功率逐步升高的检测方法，并对试样进行测定，根据氢的释放曲线，知道释放氢的最低电极炉功率。该方法中的电极炉加热功率按表 1 方式设置（其他设置采用默认值）。

表 1 电极炉加热功率设置

Tab.1 Set heating powers of electrode furnace		
起始功率/W	最后功率/W	保持时间/s
300	800	10
800	800	30
800	1000	10
1000	1000	30
1000	1200	10
1200	1200	30
1200	1500	10
1500	1500	30
1500	1800	10
1800	1800	30
1800	2500	10
2500	2500	30
2500	3000	10
3000	3000	30

利用该方法，选用比较有代表性的材料如规格为 Φ8 的铁丝为试样，进行测定，测定的释放曲线见图 1。

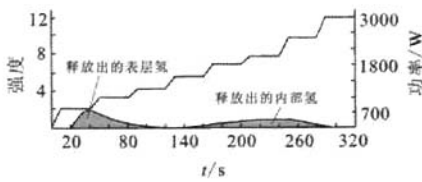


图 1 电极炉功率逐步升高检测方法的氢释放曲线
Fig.1 Hydrogen release curve at increasing electrode furnace power

从图 1 可看出，材料中氢的第一个释放峰大约在 800W 开始出现。因此可判定表层氢的释放功率大约在 800W 开始。由此可以看出，表层氢的释放功率不得低于 800W，如低于 800W，有可能导致表层氢的不释放或释放不完全。

在知道了表层氢的最低释放功率后，要得到的另一个功率就是表层氢的最高释放功率（当大于此功率时，试样将溶解导致内部氢释放）。为此需设定另一类检测方法，该方法中，将电极炉加热功率直接设定为一定值如 1500W 或其他大于 800W 的值，释放时间尽可能的长（如 60 秒）。然后对试样进行测定。根据试样的溶解情况和氢的释放曲线，来确定表层氢的最高释放功率。因此，设置了电极炉功率为 1500W、1400W、1300W、1200W、1100W 等功率下的表层氢测定方法。测定方法和测定结果见表 2。

表 2 不同电极炉功率的表层氢测定结果

Tab.2 Determined surface hydrogen at various electrode furnace powers

功率 /W	加热 时间/s	试样结果	结 论
1500	60	试样部分溶解	释放了部分内部氢
1400	60	试样部分溶解	释放了部分内部氢
1300	60	试样未溶解	未释放内部氢
1200	60	试样未溶解	未释放内部氢
1100	60	试样未溶解	未释放内部氢

从表 2 可看出，电极炉功率高于 1400W 时，试样将部分溶解，导致部分内部氢释放。因此，

为得到表层氢含量电极炉功率必须小于 1400W。

从以上可知，表层氢的电极炉释放功率须大于 800W，小于 1400W。为了使表层氢尽快释放和缩短释放时间，同时又不使试样溶解，选择较高的电极炉功率 1200W 作为表层氢的释放功率。

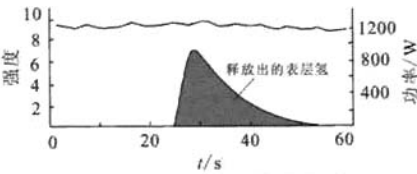


图 2 是电极炉功率为 1200W 时材料中氢的释放曲线
Fig.2 Hydrogen release curve at 1200W

从图 2 可看出在 50 秒以后，表层氢的释放快接近零，因此，可将 50 秒作为表层氢的释放时间，同时考虑到要提高加热功率进行内部氢的测定过程，这个提高功率的过程需要一个时间（10 秒），因此，可适当减少表层氢的释放时间 5 秒。最终，确定表层氢的释放时间为 45 秒。

4.2 内部氢释放的电极炉功率和释放时间的确定

因为内部氢的释放只需将试样全部溶解，与常规测定全氢含量的方法参数一致，因此采用电极炉功率 3000W，释放时间 60 秒。

4.3 最终表层氢测定方法的确定

根据以上的试验结果，可以确定表层氢的测定方法（以下主要提供了电极炉功率的设置，其他设置为默认值）如表 3。

表 3 表层氢测定方法中电极炉功率设置

Tab.3 Set electrode furnace powers for the determination of surface hydrogen

试验 步骤	起始 功率/W	结束 功率/W	加热 时间/s	原 因
表层氢 释放	1200	1200	45	将表层氢释放，积分测定
功率 提高	1200	3000	10	将电极功率提升，准备释放剩余氢
剩余氢 测定	3000	3000	60	将试样溶解，使内部氢完全释放

根据建立的表层氢测定方法对材料进行测定，得到的释放曲线见图 3。

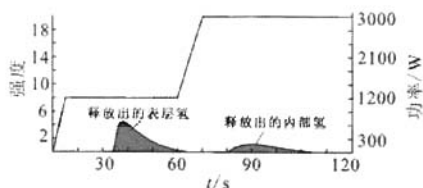


图3 表层氢测定方法测定后的氢释放曲线

Fig.3 Hydrogen release curve after the determination of surface hydrogen

4.4 表层氢测定方法的材料的适用性

利用表层氢测定方法，测定了 1Cr13、2Cr13、S-07、S-08、钛合金等材料中的表层氢，都得到了比较好的结果。

考虑到各种材料的氢含量测定方法，以及需要释放氢的条件，可以得知，钛合金、镍合金等需要加助熔剂的材料，将无法得到准确的内部氢含量，因为这将引入助熔剂的含氢量。因此，测定这些材料中的表层氢不能加助熔剂。经试验，此类材料如不加助熔剂进行测定，仍将能得到表层氢含量，但无法得到内部氢和全氢含量。

该方法可以测定铁基合金、镍基合金、钛合金、镍合金等金属材料的表层氢。

5 试验结果分析

从图 3 和表层氢测定原理可知，表层氢、剩余氢、全氢具有以下关系：

全氢含量=表层氢含量+剩余氢含量

根据 RH600 氢测定仪工作原理可知：

$$\frac{\text{试样中氢的克数}}{\text{试样克数}} = \frac{\text{试样表层中氢的克数}}{\text{试样克数}} + \frac{\text{试样中内部氢的克数}}{\text{试样克数}}$$

根据以上公式，实际测定的表层氢含量等于试样表面中氢的克数除以试样克数（不是试样表层的克数，因此测定的表层氢含量不是真正的表层氢含量，而是相对于试样克数的含量），因此试样的质量对这个表层氢含量有一定的影响。

假定试样表层氢的含量分布均匀且一定，那么表层中氢的克数将与试样的表面积大小有关。而表面积大小与试样尺寸、形状有关。因此，这个表层氢含量与试样尺寸、表面形状大小有关。

从以上推论得知，我们测定得到的是一个相对于试样的表层氢含量，因此，为了使测定更有意义，必须进行对比试验，就是选择两个有对比意义且尺寸相同的试样进行测试，并进行数据对比。譬如在 2Cr13 酸洗工艺研究中，为了确定 2Cr13 是否有吸氢行为，选择两块 2Cr13 试样，一块经过酸洗，作为被测样；另一块不经过酸洗，作为对比样。然后将这两块 2Cr13 分别制成尺寸大小相同的试样，进行表层氢含量测定，如果被测样比对比样的表层氢含量高很多，就认为 2Cr13 在酸洗工艺中有明显的吸氢行为，否则可以认为吸氢行为较小。

由于测试采用的是对比试验，因此，内部氢的扩散等问题就可不予考虑。

6 结论

在 RH600 型氢测定仪上，利用逐步加大电极炉功率的方式，使试样中的氢依次释放，先释放试样的表层氢，最后是内部氢，然后根据释放曲线各个峰的积分情况，得到试样表层氢的相对含量。该含量不是一个真正的表层氢含量，而是一个相对于试样克数的百分含量（材料表层的氢总克量除以试样克数的百分含量），称之为材料表层氢的相对含量。因此，在实际应用中，必须选择对比样（使对比样与测试样有相同的大小尺寸、形状、质量等），进行对比试验，然后将对比样的表层氢含量与试样表层氢含量进行对比，这样得到的数据才有意义。

参考文献：

- [1] LECO 公司. RH-600 定氢中文说明书[M]. 2005, 3.
- [2] 鞍钢、沈阳钢铁研究所. 实用冶金分析——方法与基础[M]. 辽宁科学技术出版社, 1990, 12.
- [3] 桂立丰. 机械工程材料测试手册(化学卷) [M]. 沈阳: 辽宁科学出版社, 1996, 1.
- [4] 柯以侃, 董慧茹. 化学分析手册. 光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998, 9.

(编辑: 王建喜)