

脉冲加热情气熔融 - 热导法测定不锈钢冶金粉末中氮含量

孙 丽, 朱春要, 秦 建, 张继明

江苏省(沙钢)钢铁研究院, 江苏 张家港

收稿日期: 2024年1月29日; 录用日期: 2024年3月19日; 发布日期: 2024年3月26日

摘 要

对脉冲加热情气熔融-热导法测定不锈钢冶金粉末中氮含量的方法进行优化, 试样在110°C干燥箱中干燥1 h, 脱气周期2次, 脱气功率5.7 kW, 燃烧功率为5.2 kW, 氮分析时间55 s, 样品称样量为0.2 g~0.5 g, 锡囊做包裹容器、镍囊做助熔剂, 室内空气湿度 < 70%条件下, 样品中的氮释放完全, 无拖尾现象, 可以获得最佳结果。同时校准曲线标准物质与试样均采用锡囊包裹容器、镍囊做助熔剂, 可以消除影响。方法的检出限为0.0000408%, 检出下限为0.000136%。分别对3种不同含量试样进行精密度试验, 测定结果的相对标准偏差($n = 6$)为0.32%~0.75%, 方法回收率在95.7~105.6之间, 方法准确、快速, 可用于不锈钢冶金粉末中氮含量的快速测定。

关键词

不锈钢冶金粉末, 氮含量, 热导法, 镍囊

Determination of Nitrogen Content in Stainless Steel Metallurgical Powder by Pulse Heating Inert Gas Melting and Thermal Conductivity Method

Li Sun, Chunyao Zhu, Jian Qin, Jiming Zhang

Jiangsu Shagang (Iron and Steel) Research Institute, Zhangjiagang Jiangsu

Received: Jan. 29th, 2024; accepted: Mar. 19th, 2024; published: Mar. 26th, 2024

Abstract

The method of determination of nitrogen content in stainless steel metallurgical powder by pulse heating inert gas melting and thermal conductivity was optimized. The sample was dried in a drying oven at 110°C for 1 h, the degassing cycle was 2 times, the degassing power was 5.7 kW, the combustion power was 5.2 kW, the nitrogen analysis time was 55 s, the sample weight was 0.2 g~0.5 g, the tin bag was used as the wrapping container, and the nickel bag was used as the flux. Under the condition of indoor air humidity < 70%, the nitrogen release in the sample is complete and there is no trailing phenomenon, so the best results can be obtained. At the same time, the standard material of calibration curve and the sample are both coated with tin capsule and nickel capsule as flux, which can eliminate the influence. The detection limit of the method was 0.0000408% and the detection limit was 0.000136%. The relative standard deviation (n = 6) of the measured results was 0.32%~0.75%, and the recovery rate was 95.7~105.6. The method is accurate and rapid, and can be used for the rapid determination of nitrogen content in stainless steel metallurgy powder.

Keywords

Stainless Steel Metallurgical Powder, Nitrogen Content, Thermal Conductivity Method, Nickel Pocket

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

高氮奥氏体不锈钢以其良好的强度、韧性、焊接性、耐腐蚀性能和无磁性,广泛应用于交通运输(汽车、火车、轮船)、建筑(如超高强度钢筋)、宇航空间工业、海洋工程、原子能和军事工业等领域[1]。冶金粉末以其投资规模小、利用率高、工艺简单、可操作性强等优点成为高氮奥氏体不锈钢的重要制备原料[2]。冶金粉末中的氮在金属中形成弥散稳定的氮化物,具有细化、强化和固溶强化作用,从而将钢的屈服强度和抗拉强度大幅度提高,保证了钢的塑性和韧性不降低,提高材料的硬度强度和耐腐蚀性[3] [4]。氮范围在 0.02%~1.2%之间屈服强度与抗拉强度的关系基本为线性关系[5]。如果氮含量过高,则会产生金属塑性“蓝脆”现象,过低金属的韧性焊接性不能满足[6],因此准确测定渗氮制作过程中冶金粉末中氮含量尤为重要。

脉冲加热惰性熔融-热导法测定氮含量已有较多报道[7] [8] [9] [10],不锈钢中氮含量测定通常参照 GB/T 20124 或 ASTM E1019,而不锈钢冶金粉末中的氮含量,无法参照上述标准直接测定。针对粉末试样,必须采用合适的容器将其包裹作为一个整体试样才能采用脉冲加热惰性熔融-热导法进行测定,同时需考虑包裹容器、助熔剂对分析结果可能造成的影响。本文分别选择锡囊、镍囊、锡囊+镍囊进行包裹试验,将不锈钢冶金粉末干燥后、称取适量试样、在最佳燃烧功率条件下进行分析、建立了脉冲熔融-热导法测定不锈钢冶金粉末中氮含量测定方法。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

TCH-600 氧氮氢分析仪(美国力可公司); FT101A 型电热鼓风干燥箱(镇江市丰泰化验制样设备有限

公司); BSA124S 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。

氮分析专用高纯石墨坩埚(常州伟康石墨制品有限公司); 镍囊(美国力可公司), 锡囊(北京有色金属研究院总院研制); 不锈钢标准样品: GBW(E)020233 (氮质量分数 0.040%、不确定度 0.002%)、GBW(E)020277 (氮的质量分数 0.024%、不确定度 0.002%)、GBW(E)020231 (氮质量分数 0.065%、不确定度 0.002%)、GBW(E)020279 (氮质量分数 0.044%、不确定度 0.002%)、GBW(E)020207 (氮质量分数 0.038%、不确定度 0.001%)、YSBC03-28903-2014 (氮质量分数 0.0253%、不确定度 0.0003%)。

2.2. 仪器工作条件

燃烧功率 5.2 KW; 氮气流量 $450 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 吹扫时间 15 s; 分析时间 55 s; 比较器水平 1; 有效位 3; 积分延迟时间 5 s。

2.3. 分析原理

利用氮气和氦气的热导性能相差较大特点, 样品在高纯氮气氛围的高温石墨坩埚中熔融, 试料中氮化物被还原为氮气释放出来后由高纯氮气作为载气带入热导池检测。

2.4. 试验方法

2.4.1. 空白试验

开机预热半小时以上, 设定仪器各项参数值达到分析要求后, 确定好通道, 进行空白试验, 直到得到稳定而低的氮的空白值时, 再进行建立校准曲线和试样测试工作。

2.4.2. 样品测定

在建立校准曲线后, 称量 0.2 g 预先于 $105^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 电热鼓风干燥箱中烘干 1 h 后置于干燥器冷却至室温试样装入镍囊里, 赶尽囊内空气, 压扁卷成条状, 投入进样口, 镍囊与坩埚一起放置下电极头, 按分析键分析。

3. 结果与讨论

3.1. 样品的干燥

不锈钢冶金粉末样品长时间暴露在空气中容易受潮, 影响氮的测定, 试验称取 10 g~15 g 试料于 $60 \text{ mm}\times 30 \text{ mm}$ 称量瓶中, 将样品在 $105^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 进行烘干, 烘干时间和检测结果关系见表 1。

Table 1. Sample drying test time selection ($n = 6$)

表 1. 样品干燥试验时间的选择($n = 6$)

干燥时间 Drying time/h	测定值 Measured value /%						平均值 Average value/%	RSD%
0.5	0.0438	0.0373	0.0440	0.0418	0.0365	0.0360	0.040	9.30
1.0	0.0449	0.0434	0.0438	0.0452	0.0450	0.0450	0.045	1.69
1.5	0.0451	0.0435	0.0439	0.0450	0.0454	0.0451	0.045	1.73

由表 1 可知同一样品: 干燥 0.5 h, 相对标准偏差为 9.3%, $\text{RSD}\% > 5$, 结果稳定性较差; 干燥 1 h, 相对标准偏差为 1.69%; 干燥 1.5 h, 相对标准偏差为 1.73%, 即干燥时间 $\geq 1 \text{ h}$ 时即可获得稳定结果, 因此选择干燥时间为 1 h。

3.2. 称样量的选择

试验考察了不锈钢冶金粉末在不同称样量下(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6)g 氮含量测定结果稳定性, 结果见表 2。

Table 2. Selection of weighing sample (n = 6)

表 2. 称样量的选择(n = 6)

称样量 Test portion weight/g	测定值 Measured value /%						平均值 Average value/%	SD/%	RSD/%
0.1	0.0345	0.0335	0.0375	0.0325	0.0388	0.0305	0.035	0.003 1	8.86
0.2	0.0452	0.0450	0.0452	0.0454	0.0453	0.0454	0.045	0.000 2	0.44
0.3	0.0440	0.0464	0.0456	0.0449	0.0448	0.0448	0.045	0.000 8	1.78
0.4	0.0450	0.0442	0.0457	0.0457	0.0458	0.0457	0.045	0.000 6	1.33
0.5	0.0447	0.0448	0.0458	0.0452	0.0454	0.0456	0.045	0.000 4	0.89
0.6	0.0388	0.0398	0.0440	0.0428	0.0390	0.0435	0.041	0.002 4	5.85

由表 2 可知, 当试样的称样量过少, 会降低被测样品测量值的准确性和重复性, 最终导致分析结果不准确; 称样量过大, 则会造成样品在分析过程熔融时逸出坩埚或熔融不完全, 导致分析值偏低。称样量在 0.2 g~0.5 g 时, 测得结果的相对标准偏差(n = 6)为(0.44%~1.78%)。

3.3. 燃烧功率的选择

试验考察了不同分析功率(4.8, 4.9, 5.0, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8) kW, 对不锈钢冶金粉末样品中氮含量测定结果的影响, 结果见图 1。

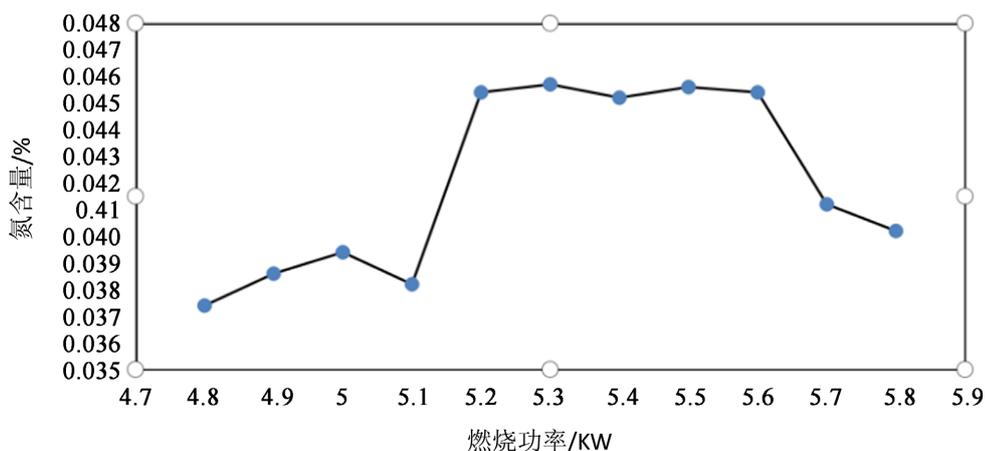


Figure 1. Shows the line diagram of analysis power and nitrogen content in the sample

图 1. 为分析功率与样品中氮含量的折线图

由图 1 可以看出: 分析功率小于 5.2 kW 或大于 5.6 kW 时氮测量值均偏低。试验发现, 当分析功率过高时易导致样品飞溅, 从而使分析结果偏低; 分析功率过小, 氮释放不完全同时易产生拖尾现象, 见图 2, 造成结果偏低且稳定性差; 分析功率为 5.2 kW~5.6 kW 时, 氮释放曲线基线平坦, 峰型对称, 无拖尾现象, 试样熔融状态良好, 氮释放完全, 从节约能耗及减少设备损耗角度考虑, 选择分析功率为 5.2 kW 为优。

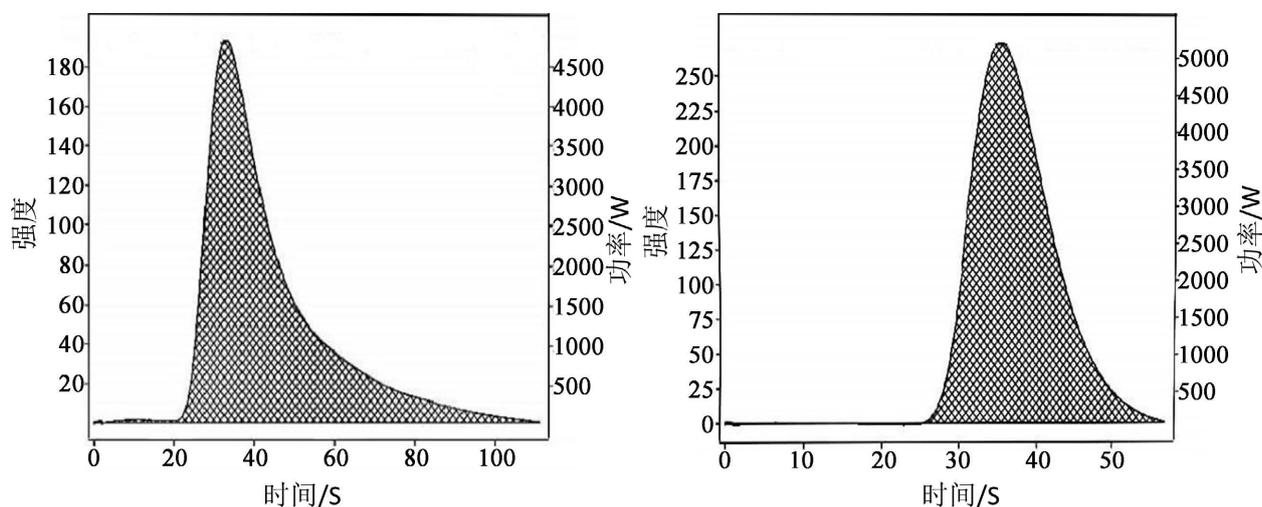


Figure 2. Comparison of nitrogen release curves of samples
图 2. 试样氮释放曲线对比图

图 2: 左图分析功率为 4.8 kW 氮释放曲线产生拖尾图, 右图分析功率为 5.2 kW 氮释放曲线正常图。

3.4. 包裹容器、助熔剂的选择

试验考察了不同助熔剂(锡囊, 镍囊, 锡囊(包裹容器) + 镍囊(助溶剂))对不锈钢冶金粉末样品中氮含量测定结果的影响, 结果见表 3。

Table 3. Effect of flux on determination result ($n = 6$)

表 3. 助熔剂对测定结果的影响($n = 6$)

助熔剂 flux	测定值 Measured value/%						平均值 Average value/%	RSD/%
锡囊	0.0447	0.0463	0.0448	0.0443	0.0454	0.0458	0.0452	1.70
镍囊	0.0482	0.0480	0.0486	0.0480	0.0478	0.0487	0.0482	0.74
锡囊(包裹容器) + 镍囊(助溶剂)	0.0480	0.0486	0.0482	0.0484	0.0481	0.0488	0.0484	0.64

由表 3 可知, 镍囊助熔剂样品氮气释放完全, 样品在燃烧过程中未发生飞溅现象, 因此测不锈钢冶金粉末试料中氮含量时选择镍囊为最佳助熔剂。用镍囊作为包裹容器包裹试样从投样口投样, 但因镍囊质地硬不易卷曲折叠, 投料口入口处较小, 导致经常出现卡样现象。锡囊偏软易折叠。用锡囊作为包裹容器包裹试样, 镍囊作为助熔剂, 与坩埚一起放下电极头进入, 既保证氮释放完全又有效避免卡样现象。校准曲线标准物质、试样操作一致可消除影响。

3.5. 分析湿度影响

经过连续一个月湿度稳定性实验发现, 湿度 $\leq 70\%$ 时数值稳定, 湿度 $> 70\%$ 时, 易出现双峰导致数值不稳, 见图 3。结合氧氮出峰时间, 通常氮峰一般比氧峰晚出 5 s 左右, 出峰时间理论上为 15 s 之后, 如图 2 正常氮峰时间, 当湿度过高时, 考虑到试样为粉末试样, 会使其可能在称量包裹完成前吸附空气中水分、氧气及氮气, 由分析原理可知: 分析过程中氧被转化为二氧化碳被碱石棉吸收, 水分被高氯酸镁试剂吸收, 而氮气则直接进入热导池进行检测, 使其出峰时间提前, 如图 3, 试样试剂氮释放仍按正常时间进行, 从而造成双峰现象的产生。而湿度过低, 通常易产生静电干扰, 因此建议最佳湿度范围控

制在 40%~70%为宜。

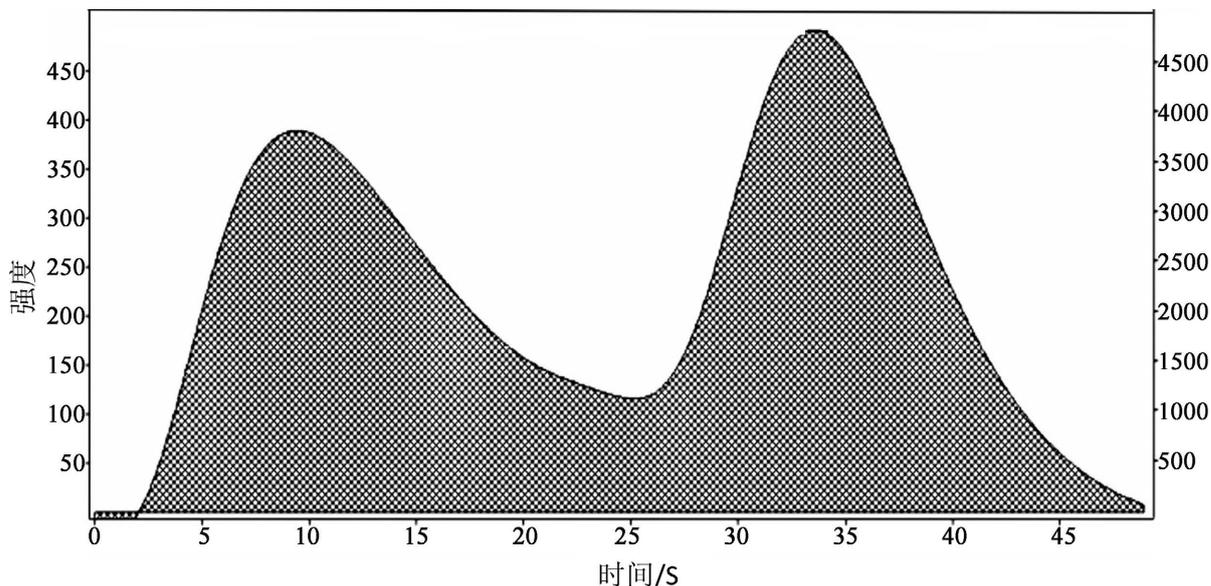


Figure 3. Nitrogen release curve at room temperature (RH% > 70)

图 3. 室温的氮释放曲线图(RH% > 70)

3.6. 校准标准曲线

选择标准样品 GBW(E)020233、GBW(E)020277、YSBC03-28903-2014、GBW(E)020231、GBW(E)020279、GBW(E)020207 建立氮元素校准曲线，用锡囊将不锈钢标样包裹进行投样，镍囊与坩埚一起放置下电极头，按照分析流程进行分析，得到氮元素的线性回归方程 $Y = 0.1026X - 0.0025$ ，相关系数 $R^2 = 0.9982$ ，回归曲线见图 4。

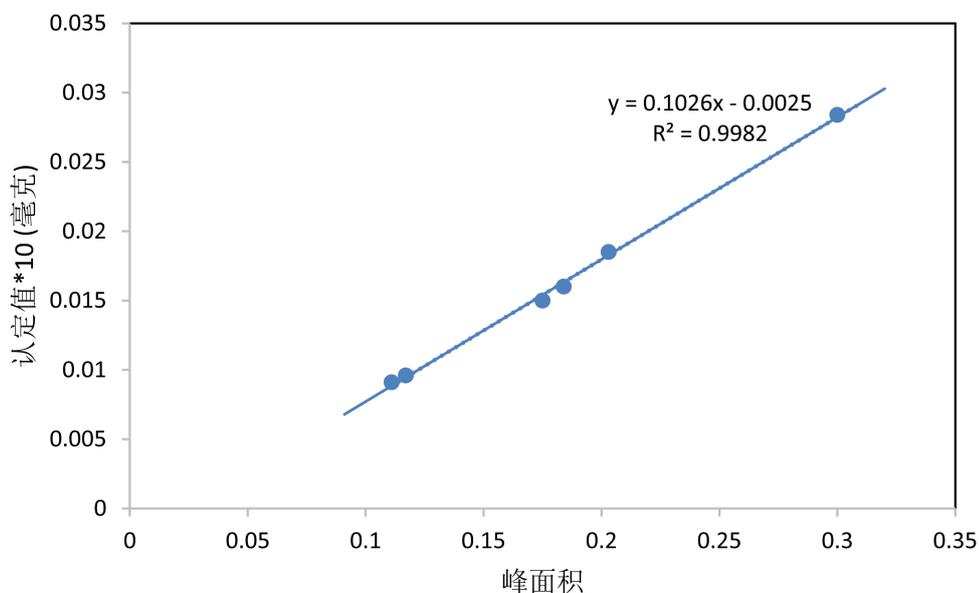


Figure 4. Nitrogen calibration curve chart

图 4. 氮校准曲线图

3.7. 检出限和测定下限

按照实验方法进行空白测定, 结果见表 4。

Table 4. Blank values, detection limits and determination limits ($n = 11$)

表 4. 空白值、检出限和测定下限($n = 11$)

元素 Element	测量值 Blank value/%				标准偏差 SD	检出限 DL	测定下限 LLD
N	0.00003	0.00002	0.00005	0.00002	0.0000136	0.0000408	0.000136
	0.00005	0.00005	0.00002	0.00002			
	0.00003	0.00005	0.00003				

由表 4 可知测氮的检出限为 0.0000408%, 测定下限为 0.000136%。

3.8. 精密度试验

按试验和仪器工作条件, 任意选取三个粉末冶金样品进行精密度测试, 结果见表 5。由表 5 可知测定结果相对标准偏差 0.32%~0.75%, 表明精密度高。

Table 5. Results of tests for precision ($n = 6$)

表 5. 精密度试验结果($n = 6$)

编号 Number	测定值 Measured value/%					平均值 Average value/%	SD/%	RSD/%	
1	0.0389	0.0392	0.0388	0.0390	0.0390	0.0389	0.039	0.00014	0.36
2	0.0482	0.0480	0.0486	0.0480	0.0478	0.0487	0.048	0.00036	0.75
3	0.0600	0.0601	0.0602	0.0599	0.0604	0.0599	0.060	0.00019	0.32

3.9. 回收率试验

取已测定不锈钢冶金粉末试料二份, 通过加入标准样品 YSBC03-28903-2014 (屑状)进行加标回收试验, 结果见表 6。

Table 6. Results of tests for recovery

表 6. 回收试验结果

编号 Number	已知值 Known value/%	理论值 Measured value/%	加标量 Plus the scalar over/%	测定总量 Measure total amount/%	回收率 Recovery rate/%
1#	0.0480	0.0480	0.0050	0.0562	105.60
		0.0482	0.0055	0.0515	95.90
2#	0.0390	0.0390	0.0052	0.0423	95.70
		0.0385	0.0048	0.0441	100.68

由表 6 可知方法的加标回收率在 95.7%~105.6%, 说明方法准确度较高。

4. 结论

试验采用脉冲加热惰性熔融-热导法测定不锈钢冶金粉末中氮的含量, 选用锡囊作为合适的容器将其包裹作为一个整体试样, 镍囊作为助溶剂进行测定。需要注意的是为消除包裹容器、助溶剂对分析结

果可能造成的影响,校准曲线标准物质与试样均需采用锡囊包裹容器,镍囊用作助熔剂。同时需严格注意分析温湿度,尤其是湿度影响,严格控制湿度 $\leq 70\%$ 条件下进行测定,同时为防止静电产生,湿度控制在 $40\% \sim 70\%$ 范围内最佳,针对不同天气及实验室,建议配置除湿加湿等装置,方法用于不锈钢冶金粉末中氮的测定,具有简便、快速、重复性良好、准确度高等特点,已用于数百件试样检测。

参考文献

- [1] 贾成厂,况春江. 粉末冶金高氮不锈钢的发展历程[J]. 金属世界, 2015(1): 23-27.
- [2] 徐静茹,张卫东,杨鹏,等. 粉末冶金钛基层状材料研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2023, 41(1): 71-78.
- [3] 胡玲. 粉末冶金高氮无镍奥氏体不锈钢的制备、组织和性能[D]. 广东: 华南理工大学, 2020.
- [4] 姜霞,郑志方,陈奎生. 硅氮合金产品的开发生产与应用[J]. 铁合金, 2012, 43(5): 12-14.
- [5] 宁小智,邢长军,雍歧龙,等. 氮含量对无镍奥氏体不锈钢力学性能的影响[J]. 中国冶金, 2019, 29(5): 53-57.
- [6] 杨晓滔,曾荷峰,付仕梅,等. NiPt 合金中含氧和氮量的测定[J]. 贵金属, 2022, 43(z1): 160-162.
- [7] 朱春要,秦建,赵希文,等. 脉冲熔融-红外/热导法测定钛合金粉末微注射成形脱脂坯中氧氮氢[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(5): 499-504.
- [8] 王宽,周恺,李波,等. 惰气熔融-红外/热导法同时测定钎合金中氧和氮[J]. 冶金分析, 2017, 37(1): 81-84.
- [9] 藺菲,王蓬,李朝,等. 惰气熔融-红外吸收/热导法测定铜铬合金中氧和氮[J]. 冶金分析, 2018, 38(7): 38-43.
- [10] 何克伦,董敏,华雁芬. 脉冲加热-热导法测定氮化锰粉末中的氮含量[J]. 化学分析计量, 2010, 19(4): 48-49.