

惰气熔融-红外吸收法测定镍钛合金中氢含量

柴琴琴¹, 李鹏¹, 张小燕¹, 杨平平¹, 郑晓斐¹, 王宽¹, 刘建伟²

(1. 西安汉唐分析检测有限公司, 陕西 西安 710016)

(2. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 镍钛合金中的氢含量会影响材料的力学性能, 因此需要对氢含量准确测定并严格控制。通过优化分析功率、积分时间、称样量以及锡粒的添加方式等关键参数, 建立了一种基于惰性气体熔融-红外吸收技术测定镍钛合金中氢含量的方法。结果表明, 在设定分析功率为 4 kW、积分时间为 50 s、称样量为 0.06~0.18 g, 并在坩埚中加入锡粒的条件下, 能够有效实现对镍钛合金中氢含量的测定。该方法的检出限为 0.000 03%, 定量限为 0.0001%, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.0005%。该方法具有良好的线性关系以及较高的重复性和准确性, 为镍钛合金的质量控制提供了可靠的技术支持。

关键词: 镍钛合金; 氢含量; 惰气熔融; 红外吸收

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2025)01-031-04

Determination of Hydrogen Content in Nickel Titanium Alloy by Inert Gas Fusion-infrared Absorption Method

Chai Qinqin¹, Li Peng¹, Zhang Xiaoyan¹, Yang Pingping¹, Zheng Xiaofei¹, Wang Kuan¹, Liu Jianwei²

(1. Xi'an Hantang Analysis and Testing Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

(2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The hydrogen content in nickel titanium alloy significantly influences the mechanical properties of the material, necessitating precise determination and stringent regulation. This research optimized critical parameters including analyze power, integration time, sample mass, and the method of tin particles addition to develop a hydrogen content determination method based on inert gas fusion-infrared absorption technique for determining of hydrogen content in nickel titanium alloy. The results indicate that by setting the analyze power to 4 kW, integration time to 50 s, sample mass to between 0.06 g and 0.18 g, and incorporating tin particles in the crucible, the method effectively quantifies hydrogen content in nickel titanium alloy. This method has a detection limit of 0.000 03%, a quantification limit of 0.0001%, and a relative standard deviation (RSD) of 0.0005%. It demonstrates excellent linearity, reproducibility and accuracy, offering robust technical support for the quality monitoring of nickel titanium alloy.

Keywords: nickel titanium alloy; hydrogen content; inert gas fusion; infrared absorption

镍钛合金具有形状记忆特性、超弹性、低弹性模量及抗腐蚀性能等特点, 被广泛应用于航空航天、医疗器械、自动控制、仪器仪表等领域^[1-3]。然而, 镍钛合金中微量氢的存在对其物理和化学性质有着不可忽视的影响, 轻则引发尺寸不稳定, 重则导致脆性断裂, 会严重

制约材料的服役表现和使用寿命。因此, 精确测定镍钛合金中的氢含量成为材料科学与工程领域的一项重要任务。

针对氢含量的测定, 全球范围内众多权威科研机构已相继报道了声发射、色谱法、激光诱导击穿光谱等尖端技术的成功案例, 这些方法在金属材料中氢元素定量分析上表现出超群的灵敏度与卓越的分辨率^[4-6]。与之相比, 我国虽然在测氢技术的研发与应用上起步相对较晚, 但近年来, 惰性气体熔融-热导法凭借其简便快捷

收稿日期: 2024-08-28

基金项目: 有色金属一站式技术服务项目 (2024CX-GXPT-28);
陕西省青年科技新星人才项目 (2023KJXX-125)

通信作者: 刘建伟 (1990—), 男, 高级工程师。

的优势, 迅速占据了金属材料氢含量检测的主导地位^[7-9]。然而, 该方法的局限性不容忽视, 尤其当参比气体与载气中夹杂 CO、CO₂等杂质成分时, 会不可避免地测定过程构成干扰, 导致氢释放峰位偏移, 热导系数出现异常变化, 进而影响数据分析的真实性和准确性^[10]。为了解决这一难题, 制造商在热导检测器前串联色谱柱, 以消除杂质气体的干扰。尽管这种方法提高了分析的准确性, 但也增加了仪器气路的复杂性, 并延长了分析时间。

随着传感器技术和光谱学原理的发展, 红外吸收法正悄然兴起, 作为惰性气体熔融-热导法的一种可替代选项, 日益受到重视^[11]。其核心原理在于, 特定波长下的红外光能量可以被氢分子吸收, 通过检测吸收强度的变化即可间接反映样品中氢的浓度。相较于传统的热导法, 红外吸收法能够直接响应水分子 (H₂O), 意味着熔炼过程中产生的各种副产物或载气中存在的其它干扰因素均无法对红外感应器构成有效干扰, 由此大大增强了分析结果的精确度与可靠性。

本实验采用红外吸收法测定镍钛合金中的氢含量, 通过考察分析功率、积分时间、称样量以及锡粒加入方式对分析结果的影响, 确定最佳实验条件, 并提高镍钛合金中氢含量测定的准确性和重复性, 为镍钛合金的微观结构调控和性能优化提供可靠的实验数据。

1 实验

1.1 仪器与试剂

美国 LECO 公司 NH836 氮氢分析仪; 赛多利斯 SQP 电子天平, 灵敏度为 0.1 mg。

钛合金标样 GBW(E)020186 (上海恒衡冶金测试技术有限公司), $w(\text{H}) = (0.0014 \pm 0.0002)\%$ 。钛合金标样 GBW(E)020187 (上海恒衡冶金测试技术有限公司), $w(\text{H}) = (0.0017 \pm 0.0003)\%$ 。

载气: 氦气 (纯度为 99.995%, 流量为 450 mL/min, 压力为 0.14 MPa); 丙酮 (分析纯); 石墨套坩埚 (光谱纯); 锡粒 (分析纯), $w(\text{N}) \leq 0.0001\%$, $w(\text{O}) \leq 0.0005\%$ 。

1.2 实验方法

1.2.1 分析前准备

试样预处理: 将镍钛合金试样剪切成质量为 0.04~0.35 g 的小块, 使用锉刀锉去表面污物, 用丙酮清洗, 自然风干。

仪器准备: 按照设备操作程序开启仪器, 预热仪器直至参数稳定, 同时启动仪器自检, 检查其气密性, 以及水位、电压参数是否处于规定范围。

1.2.2 空白试验

待仪器基线稳定后, 在坩埚中加入锡粒进行空白试

验。系统空白分析不少于 3 次, 每次使用新坩埚, 进行空白校准; 再进行不少于 3 次的助熔剂空白分析 (助熔剂用量保持一致), 每次使用新坩埚, 按照空白补偿程序进行空白扣除。

1.2.3 测定

采用单点校准方式校准仪器。标准物质至少分析 3 次, 取平均值, 进行仪器校准。

称取约 0.10 g 镍钛合金试样, 放入仪器进样器端口, 待电极打开后, 将盛有 0.15 g 锡粒助熔剂的石墨坩埚放置于下电极上, 关闭电极炉膛, 仪器分析功率设置为 4 kW。仪器自动对样品进行分析, 结果显示为氢的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 分析功率

分析功率是影响金属材料中氢释放的主要因素。分别设置分析功率为 3、3.5、4、4.5 kW, 考察分析功率对惰气熔融-红外吸收法测定镍钛合金中氢含量的影响, 结果见表 1。由表 1 可知, 分析功率为 3 kW 时, 氢含量的测定结果偏低, 可能是由于功率不足导致样品未能彻底熔融, 从而影响了氢气的完全释放。分析功率为 3.5 kW 时, 样品完全熔融, 但熔融物表面缺乏光泽。分析功率为 4 kW 时, 熔融物平展有光泽, 积分曲线分布正常。分析功率为 4.5 kW 时, 观察到熔融物有溢出坩埚现象, 这可能与功率过高导致熔融反应过于剧烈有关。综合考虑实验结果, 确定最佳分析功率为 4 kW。

表 1 分析功率对测定结果的影响

Table 1 Influence of analysis power on determination results

Analysis power/kW	Found, w/%	Molten state
3.0	0.0013	Incomplete melting
3.5	0.0015	The melt is in clumpy form and lacks luster
4.0	0.0022	The melt is smooth and glossy
4.5	0.0016	The melt overflow crucible

2.2 积分时间

在镍钛合金氢含量测定实验中, 通过设置不同积分时间 (40、45、50、55 s) 观察氢释放峰的特性。发现当积分时间在 40~45 s 之间时, 氢气释放的峰值截止时间较短, 峰形呈现不对称性, 导致测定结果偏低; 当积分时间延长至 50 s 时, 氢气释放的峰值截止时间较为适宜, 峰形接近对称, 实验结果较为稳定可靠; 积分时间增加至 55 s 时, 虽然峰值截止时间有所延长, 但并未显著提高测定结果的准确性。因此, 推荐最优积分时

间为 50 s。

2.3 称样量

选择镍钛合金样品，控制称样量为 0.04~0.33 g，按照实验方法对镍钛合金中氢含量进行测定，结果见表 2。由表 2 可知，称样量小于 0.06 g 时，天平的称量误差增大；称样量在 0.06~0.18 g 之间时，样品完全熔融，氢含量测定结果稳定可靠；称样量为 0.23~0.33 g 时，氢含量的测定结果偏低，可能是样品熔融不彻底所致。因此，确定实验最佳称样量为 0.06~0.18 g。

表 2 称样量对测定结果的影响

Table 2 Effect of sample mass on determination results

Sample mass/g	Found, w/%
0.04	0.0015
0.06	0.0020
0.08	0.0024
0.10	0.0017
0.12	0.0023
0.14	0.0018
0.16	0.0020
0.18	0.0023
0.23	0.0013
0.28	0.0015
0.33	0.0012

表 3 锡粒加入方式对测定结果的影响

Table 3 Influence of tin particles adding ways on measurement results

Addition method	Found, w/%	Average, w/%	RSD/%
Feed through the charging port	0.0013, 0.0025, 0.002, 0.0015, 0.0012, 0.0015, 0.0012, 0.0028, 0.0024, 0.0013, 0.0018	0.0018	0.0006
Crucible addition	0.0022, 0.0026, 0.0014, 0.0021, 0.002, 0.0016, 0.0015, 0.0016, 0.0018, 0.0026, 0.0025	0.0020	0.0004

表 4 标准样品氢的测定结果

Table 4 Determination results of hydrogen in standard samples

Standard sample	Certified, w/%	Found, w/%	Average, w/%
GBW(E)020186	0.0014±0.0002	0.0013, 0.0016, 0.0014, 0.0013, 0.0015	0.0014
GBW(E)020187	0.0017±0.0003	0.0017, 0.0015, 0.0019, 0.0015, 0.0014	0.0016

2.6 检出限和定量限

根据实验方法，对锡粒助熔剂及石墨坩埚中氢的空白连续测定 11 次。氢的空白平均值分别为 0.000 04%，标准偏差为 0.000 01%。以空白标准偏差的 3 倍计算氢的检出限为 0.000 03%，以空白标准偏差的 10 倍计算氢的定量限为 0.0001%。

2.4 锡粒加入方式

锡粒作为助熔剂，可以促进样品的熔融，提高氢气的释放效率。然而，锡粒的加入方式会影响熔融过程的均匀性和彻底性，进而影响氢气的释放和测定结果^[12]。考察了两种不同的锡粒加入方式对镍钛合金氢含量测定结果的具体影响。按照实验方法，分别通过加料口加入和坩埚直接加入两种方式，各加入等量锡粒，再对镍钛合金中的氢含量进行测定，结果见表 3。由表 3 可知，当通过加料口加入锡粒时，由于仅对坩埚进行了脱气处理，得到的氢含量测定值的相对标准偏差（RSD）高。当采用坩埚直接加入锡粒的方式时，测定值的相对标准偏差低，这可能是因为锡粒和坩埚一起经过了脱气过程，从而提高了测定结果的重复性和稳定性。故选用坩埚直接加入锡粒的方式。

2.5 仪器校准

针对本研究中使用的分析仪器，校准过程可通过两种不同的方法实施：单点校准与多点校准。本实验选择了单点校准方法，采用钛合金标样 GBW(E)020186，根据实验方案对仪器进行精确校准。为了验证所建立的校准曲线的准确性，采用钛合金标样 GBW(E)020187 进行验证，结果见表 4。表 4 数据表明，通过单点校准方法获得的氢含量测定值与标样的认定值之间具有较高的一致性，进一步证实了基于单点校准程序所确定的校准曲线在本实验条件下具有较高的准确性和重复性。

2.7 精密度试验

按照以上试验得出的最优条件对镍钛合金中氢含量分别进行 11 次平行测定，结果见表 5。由表 5 可知，氢含量测定结果的相对标准偏差为 0.0005%。

2.8 惰气熔融-红外吸收法优势分析

采用惰气熔融-红外吸收法测定镍钛合金中氢含

表 5 镍钛合金中氢的测定结果

Table 5 Determination results of hydrogen in nickel titanium alloy

Found, w/%	Average, w/%	RSD/%
0.0021, 0.0024, 0.0023, 0.0018, 0.0014, 0.0015, 0.0012, 0.0026, 0.0019, 0.0016, 0.0025	0.0019	0.0005

量的优势主要体现在以下几个方面。

(1) 高灵敏度与低检出限：该方法的检出限为 0.000 03%，定量限为 0.0001%，说明其在低浓度氢气测定中具有优越性。即使在氢含量极低的情况下，依然能够实现准确测量，满足高标准的质量控制需求。

(2) 较高的重复性和准确性：相对标准偏差为 0.0005%，表明该方法在多次测定中的一致性非常高，能够提供可靠的实验数据。这种高重复性对于材料质量的监控尤为重要，能够有效避免因测量误差导致的质量问题。

(3) 避免干扰：相较于传统的热导法，惰气熔融-红外吸收法有效避免了参比气体和载气中的杂质气体（如 CO、CO₂ 等）对测定结果的干扰。通过将样品脉冲熔融释放出的氢气转化为水，并采用红外检测器进行测量，减少了因气体杂质引起的测量误差，提升了分析结果的准确性。

(4) 高效的实验条件：通过对分析功率、积分时间、称样量以及锡粒的添加方式等关键参数的优化，建立了一套高效的实验条件。

(5) 技术支持广泛：该方法不仅适用于镍钛合金中氢含量的测定，还可为其他金属材料氢含量的测定提供技术支持，其广泛的适用性使得该方法在材料科学和工程领域具有较高的应用价值。

3 结 论

成功开发了一种基于惰性气体熔融-红外吸收技术测定镍钛合金中氢含量的方法。通过优化分析功率、积分时间、称样量及锡粒添加方式，确定了最佳实验条件。该方法的检出限（0.000 03%）和定量限（0.0001%）较低，相对标准偏差仅为 0.0005%，证明其具有较高的准

确性和重复性，可为镍钛合金的质量控制提供可靠的技术支持。

参考文献 References

- [1] 徐汉权, 陈泽鑫, 路新, 等. 增材制造 NiTi 合金研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2022, 40(2): 159-171.
- [2] 陈翔, 刘磊, 付福康, 等. 负泊松比型镍钛合金血管支架结构设计及其在血管中的支撑性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2024, 53(11): 3136-3148.
- [3] 孙俊, 钱明芳, 张学习, 等. 弹簧指数对镍钛合金弹簧缓冲吸能能力的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(4): 1543-1548.
- [4] Vorontsov B V, Gorchinskii V A, Yanchenko N A, et al. The angara-2 acoustic-emission apparatus for determination of the hydrogen content in melted aluminum cast alloys[J]. Russian Journal of Nondestructive Testing, 2007, 43(1): 39-42.
- [5] Addach H, Berçot P, Wery M, et al. Quantitative determination of hydrogen in solids by gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1057(1/2): 219-223.
- [6] Quackatz L, Griesche A, Nietzke J, et al. In situ measurement of hydrogen concentration in steel using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Welding in the World, 2024, 68(4): 915-923.
- [7] 王宽, 高东旭, 石新层, 等. 惰气熔融-红外吸收法测定锆铝合金中氢[J]. 冶金分析, 2024, 44(5): 67-71.
- [8] 王宽, 高东旭, 王芳, 等. 惰气熔融-红外吸收法测定钨钨合金中氢[J]. 冶金分析, 2022, 42(4): 34-37.
- [9] 李绍文, 刘攀, 陈倩倩, 等. 惰气熔融-红外吸收法测定铜及铜合金中氢[J]. 冶金分析, 2024, 44(7): 49-54.
- [10] 马琪, 朱秀慧, 王博, 等. 惰气脉冲熔融红外吸收法测定钨合金中氢[J]. 冶金分析, 2020, 40(9): 53-56.
- [11] Jürgensen J, Pohl M. Impact and detection of hydrogen in metals[J]. HTM Journal of Heat Treatment and Materials, 2023, 78(5): 257-275.
- [12] 刘攀, 杜丽丽, 聂富强, 等. 惰气熔融-红外吸收/热导法在无机固态材料气体分析中的应用[J]. 冶金分析, 2014, 34(6): 42-48.

行业动态

2024 年 4—6 月日本钛锭产量统计

时间	钛锭产量/t	时间	钛锭产量/t
2024 年 4 月	1892	2024 年 6 月	1532
2024 年 5 月	1539	合计	4963

王运锋摘自《チタン》