

高温合金中必测杂质元素的 发射光谱直接测定

黄兴灵 居志宏

本文采用焦硫酸钾 ($K_2S_2O_7$) 为缓冲剂, 以10%的比例直接加入50毫克的金属屑样品中, 起了帮助合金样品熔融的“助熔”作用, 结合“深孔分馏”的技术, 快速测定镍基高温合金中必测杂质元素铅、铋、银和监控杂质元素铟。这是一种不用任何化学方法分离富集, 充分利用“分馏效应”而达到分离目的的方法。各杂质元素的测定下限: 铅 0.5ppm、铋 0.2ppm、银 1ppm 和铟 3ppm, 其相对含量百分误差为5~10%。

一、前言

据报导^[1], 某些低熔点金属如铅、铋、银、锑、碲、铈、硒、镉、汞和砷, 如果总含量达到0.0001~0.001%, 这些微量元素便会使叶片合金脆化并引起发动机故障。尤其是铅、铋、银的影响在铸造合金中最为显著。

铸造高温合金组份复杂, 要同时准确测定出ppm级的杂质元素, 过去常用的方法主要有化学-光谱法^[2-3]、原子吸收法^[4-5]、小孔粉末法和化学法等。这些方法虽有一定的通用性, 但都要经过化学处理, 不但分析周期长, 尤其铅常常带来“空白值”, 影响测定灵敏度和准确度。金属屑法近几年受到人们重视, A·B·Гулютин^[6] 和 M·G·Atwell^[7] 他们利用金属屑或金属粉放在石墨电极孔中进行激发, 虽然他们选择最佳分析条件, 但其测定灵敏度仍不高, 有的也只能分析铅、铋二个杂质元素, 还得在惰性混合气氛下, 工作电流达30安培时才能完成全蒸发。我们研究的金属屑法则应用于

日常分析, 具有快速、简便和不受污染等优点。本工作研究一种缓冲剂应用于高温合金金属屑光谱分析法中, 在大气工作条件下可直接测定杂质元素, 并得到了比较满意的结果。

二、缓冲剂作用原理和条件选择

光谱分析中往往在样品中加入一定量物质, 促使样品在弧焰中进行熔融、还原、氧化、卤化等作用, 我们称这种物质为缓冲剂。上述作用使之达到改善样品结构、物质的组份和挥发率为目的。本工作重点选用电离电位低的十多种元素的化合物作为熔剂, 使合金样品熔化并创造有利的化学反应和汽化蒸发条件。如碱性熔剂: Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$, 和中性熔剂: K_2SO_4 , 以及酸性熔剂: $K_2S_2O_7$ 、 SiO_2 、 $Na_2B_4O_7$ 和 $(NH_4)_2SO_4$ 等进行了试验。我们从弧烧稳定性和被测杂质元素的蒸发行为, 以增强谱线强度和消除合金元素谱线的干扰为原则进行比较。最后选用在金属样品中加10%焦硫酸钾以满足上述条件的要求。

表1 焦硫酸钾量对元素谱线黑度的影响

$K_2S_2O_7$ %	Pb. 2833 Å	Bi. 3067 Å	Ag. 3280 Å	In. 3256 Å
不加	*0.3~0.6	0.77	无	无
10	1.58	1.39	1.31	1.43
20	1.31	1.14	1.09	1.04
30	0.83	0.73	0.82	0.80

* 不加缓冲剂光谱再现性波动范围

从各杂质元素的蒸发曲线观察其蒸发速

率, Pb、Bi、In 30秒的黑度值达到最高峰,随着时间的增长而减弱。Ag的蒸发速率比较缓慢,燃弧20秒后开始随着蒸发时间的增长而逐渐增强,至50秒后蒸发才开始稳定。上述被测杂质元素均在合金元素蒸发前完全蒸发,达到分离的目的。此时元素谱线很简单,主要出现被测杂质元素线,不受合金基体元素的谱线干扰。

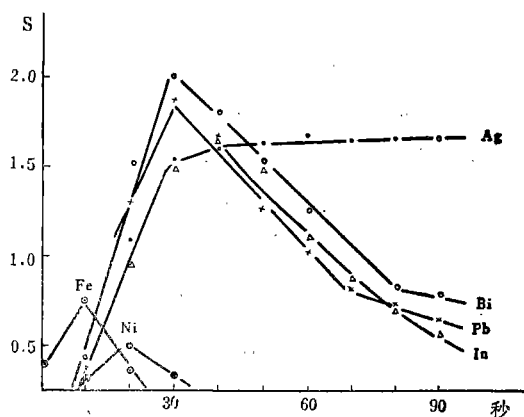


图 1 各元素的蒸发曲线

在实际工作中我们采用截取曝光时间,是为了避免由于碳电极“打弧转”(Arc Wandering)引起的长波背景加强,从而提高微量 Ag、In 的测定灵敏度(见表 2)。“打弧转”是因为碱金属元素蒸气尚未进入弧柱,此时碳电极温度是高的,当预烧20秒之后,随着碱金属蒸气进入弧柱,弧温就减低,“打弧转”的现象便消失。

表 2 预烧和不预烧时测定含量下限的比较

元 素	分析谱线 Å	最低测定值, %	
		不 预 烧	预 烧
Pb	2833	0.00005	0.00005
Bi	3067	0.0001	0.00002
Ag	3280	0.0003	0.00004
In	3256	0.001	0.0003

缓冲剂条件的选择和焦硫酸钾的作用:

1. 从“熔融”观点出发,酸性样品要用碱性熔剂,碱性样品要用酸性熔剂,金属或合金一般也选用低熔点的酸性熔剂,如 $K_2S_2O_7$ (M.P 325°C) 要比 K_2SO_4 (M.P 1072°C) 好。

2. 缓冲剂化合物的自由原子是在气相中起作用,弧烧时,弧焰温度由蒸气云中电离能最低的元素所决定,从电离电位相近似的碱金属元素 K、Na、Li、Ca、Ba 中选用原子量大的金属元素,减慢扩散速度,稳定弧烧,提高光谱再现性和绝对灵敏度。

元素	电离电位(ev)	沸点(°C)	原子量
K	4.32	767	39.1
Na	5.09	880	23.0
Li	5.37	1200	6.94
Ca	6.25	1170	40.1
Ba	6.17	1140	137.4

如钾和钙的原子量相近,但沸点和电离电位不同,所以在弧烧开始时“打弧转”现象相似。钡比锂“打弧转”现象差,它们的电离电位和沸点相近,而钡的原子量大于锂,弧烧初期钡元素在电极壁上比锂元素扩散慢,所以一开始弧烧就稳定。焦硫酸钾具有熔点低的优点,但钾元素的原子量小。为了解决其矛盾,采用截取曝光,把打“弧转”时间预烧掉可同样达到目的。

3. 加低电离电位元素化合物进入直流电弧弧隙是为了降低阳极区的温度,阳极区的温度又随样品元素而变化,由 K、Na、Li 阳离子组成发光蒸气云物质能影响弧温变低,于是阻碍高激发位能原子谱线如 W、Zr、Mo、Hf、Nb、Ta 等,使它们谱线变弱,所以低电离电位元素越多,低挥发元素更容易蒸发和激发。

4. 缓冲剂要考虑干扰元素谱线少的化合物(如 K、Na、Li 等元素)。

三、深孔分馏效应和

碳电极形状的选择

不同形状的电极,显著影响电极温度和电极上、下的温度分布。根据高温合金加缓冲剂($K_2S_2O_7$)以后,样品中各元素化合物的成份和蒸发特性(如沸点)等来选择合适的电极

形状是非常必要的。由于高温合金中元素组份比较复杂,为了避免基体元素和合金主要元素谱线的干扰,又要考虑合金中被测杂质元素Pb、Bi、Ag、In含量在ppm级灵敏度的难度,所以采用“深孔分馏”法在保证电弧燃烧具有高度稳定的情况下,充分利用样品物质的“分馏效应”(图1是在深孔电极内加 $K_2S_2O_7$ 的各元素蒸发曲线),深孔电极使易挥发杂质元素先期蒸发出来。

试验普通带孔电极和带颈杯电极(图2a上电极b下电极)进行比较。 $\phi 4 \times 10$ 毫米带孔电极只出现Pb、Bi二元素谱线,而带颈杯电极不但出现Pb、Bi同时Ag、In谱线也出现,所以我们重点在带颈杯电极的深孔: $\phi 4 \times 6$ 、 $\phi 4 \times 8$ 、 $\phi 4 \times 12$ 、 $\phi 4 \times 15$ 毫米进行了选择实验,实验结果列于表3。试验使用复杂镍基高温合

金,试样称重均为50毫克,根据实验结果,选择 $\phi 4 \times 8$ 毫米的深度。由于基体和主要元素谱线同杂质元素分馏明显,消除“基体效应”,避免谱线干扰,可直接使用中型(中等色散)石英摄谱仪工作,便于日常分析。

带颈杯状碳电极的颈部直径细,截面积小,温度高,碳弧温度集中杯的颈底部,加速试样(粒度40目/英寸²以上)熔融,促使Ag、In二元素的蒸发,杯深同样品重量有关,原则上保持弧隔距离,避免弧焰与样品直接接触,破坏样品各元素间的“分馏”作用。

四、标准样品的制备

标准样品不需要一种牌号制备一套标准,我们对铁基、铁镍基和镍基高温合金多种牌号仅制备一种常用镍基高温合金的标准样品。杂质成份列于表4。

冶炼方法是用纯金属按某种合金的技术条件,配制成中间含量的母合金,再把该母合金分成五份,一份为空白底样,另四份把需要加入的杂质元素根据含量要求,拟定一套标样,把每个标准应加入杂质元素合在一起,用铝箔包好,装入31T不锈钢管,两端压扁,待母合金溶化后,通过真空炉的测温孔直插入炉底立即搅匀浇铸。为保证杂质元素的均匀性,采用石墨壳型进行浇铸,被加入杂质元素配方应考虑它的烧损量,Pb、Bi~25%,Ag~50%,In几乎不损失。

实验证明,也可采用“单标准稀释法”炼一炉高量杂质元素用同牌号的空白底样,按表5稀释取得人工合成标样,二种方法制作的工作曲线一致,见图3。

五、分析条件

1. 试样处理

固体试样加工成金属屑,在称量之前用铜丝网40~100目/英寸²过筛,称取50毫克置于杯型碳电极中,加5毫克焦硫酸钾($K_2S_2O_7$)用曲别针混匀试屑,待摄谱。

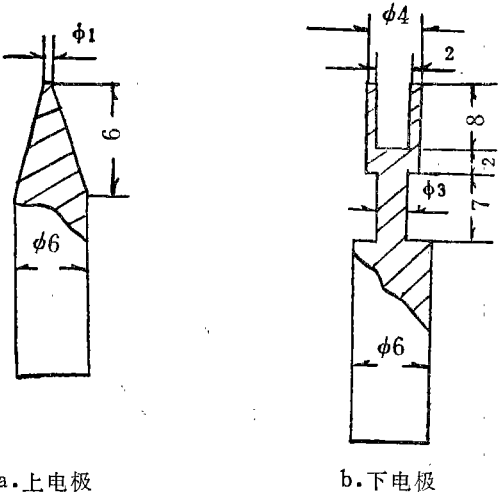


图 2

表 3 带颈杯状碳电极不同深度对谱线强度的变化

绝对黑度平均度 杯状不同深度 (毫米)	波 长 \AA	Pb	Bi	Ag	In	Ni
		2833	3067	3280	3256	3050
$\phi 4 \times 6$		0.69	0.52	0.77	0.96	1.63
$\phi 4 \times 8$		0.73	0.73	0.84	0.55	0.32
$\phi 4 \times 12$		0.47	0.54	不出现	不出现	不出现
$\phi 4 \times 15$		不出现	不出现	不出现	不出现	不出现

表4 各杂质元素含量

No	Pb %	Bi %	Ag %	In %
0*	0.00005	0.00001	<0.00005	0.00008
1*	0.00011	0.00002	0.00005	0.00029
2*	0.00056	0.00008	0.00018	0.0014
3*	0.0016	0.00025	0.00046	0.0034
4*	0.0085	0.0028	0.0021	0.015

表5 用底样 O* 稀释的含量 (按重量计算)

No	样品重量毫克	Pb %	Bi %	Ag %	In %
5	25(3*)+25(0*)	0.00083	0.00013	0.00023	0.0017
6	15(3*)+35(0*)	0.00052	0.000082	0.00014	0.0011
7	10(3*)+40(0*)	0.00036	0.00005	0.00009	0.00072

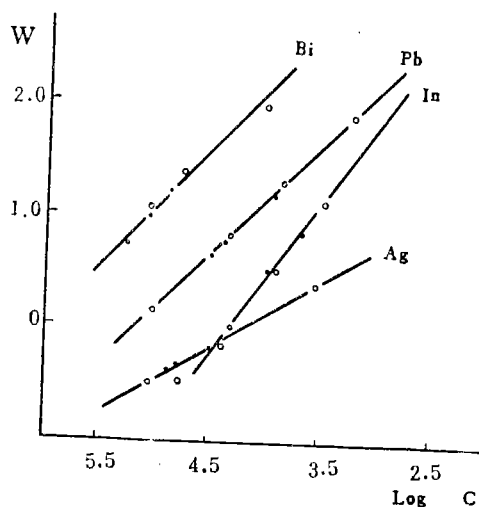


图3 不经预燃的“单标准稀释法”和“三标准稀释法”工作曲线

2. 摄谱条件

摄谱仪: Q-24, 光栏1, 狭缝 10μ , 遮光板5, 极距2, 预燃10秒, 曝光40秒

光源: 直流弧光, 电流6A, 电压380V

碳电极: 上电极为 $\phi 6$ 毫米碳棒加工成 30° , 顶端为1毫米平面。上电极为阴极。

下电极为 $\phi 6$ 毫米碳棒加工成 $\phi 4 \times 8$ 毫米杯型电极。下电极为阳极。

(注: 每摄谱一条试样后, 电极夹必须用水冷却, 否则影响再现性。)

感光板: 天津 I 型, 显影4分, 定影4分

3. 分析线

分析线	分析范围, %	rb值
Pb2833 Å	0.00005~0.0085	1.0
Bi3067 Å	0.00002~0.0028	1.15
Ag3280 Å	0.00008~0.0018	1.80
In3256 Å	0.0003~0.003	1.60

4. 工作曲线

各杂质元素工作曲线见图4。

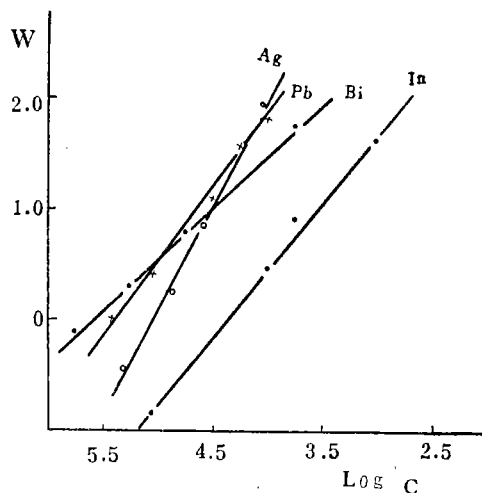


图4 工作曲线

六、试验结果

采用本方法分析不同牌号高温合金中 Pb、Bi、Ag、In 和不同分析方法相对照列于表6。

表6 不同分析方法结果对照表*

合 金 牌 号	分 析 方 法	Pb, %	Bi, %	Ag, %	In, %
GH33	原 子 吸 收	0.00022		0.000035	<0.0005
GH33	化 学 - 光 谱	0.00033	<0.00002	0.00004	<0.0005
GH33	本 方 法	0.00030	0.000015	0.00004	<0.0003
GH132	原 子 吸 收	0.0005		0.00009	<0.0005
GH132	化 学 - 光 谱	0.0005	0.00004	0.00009	<0.0005
GH132	本 方 法	0.00043	0.00003	0.00007	<0.0003
K 3	化 学 法	0.0017	0.0012	—	—
K 3	化 学 - 光 谱	0.0017	0.0010	—	—
K 3	本 方 法	0.0017	0.0012	—	—

* 表中原子吸收和化学-光谱法系不同单位统一分析方法的平均值。

本方法的重现性,以3#标样取15次平均值进行计算,其相对含量百分误差:

Pb5.5%; Bi4.8%; Ag6.9%;
In7.9%。

七、结 论

1. 根据不同合金杂质元素的性质适当地选择缓冲剂和分析条件,充分利用光谱“分馏效应”,严格操作,可以较好地提高微量杂质元素分析灵敏度和分析稳定性。

实验结果表明,本方法可以满足航空发动机用高温合金对必测杂质元素Pb、Bi、Ag已有技求条件规范的规定要求。

2. 经生产考验,取50毫克金属屑可不经任何化学处理直接光谱测定杂质元素,手续简便、成本低、速度快、空白值和污染少,能适应批生产的日常分析要求。

3. 在没有整套杂质标样时,可选用“一个标样”用空白底样稀释代用“三标准试样法”进行。

4. 经试验研究,本方法“基体效应”和

“干扰元素影响”少,对不同牌号的合金未发现“第三元素”影响,具有一定的通用性,但对更多不同牌号的适用性,今后还需在生产中进行不断研究和考查。由于分析方法的局限性,对其它监控杂质元素不能同时测定。

参 考 文 献

- [1] “航空燃气涡轮发动机使用材料的现状及前景”,国外航空材料,1975年12月。
- [2] “K3、K14高温合金中铅、铋、锡、锑的化学-光谱测定”,航空材料,№3,1977年。
- [3] “7802会议上各单位交换资料集”,1978年。
- [4] Keith E. Burke, The Analyst, 97, 19-28(1972)。
- [5] Appl. Spect., 31, 1(1977)。
- [6] А.Б.ГУЛЮТИН,《定量光谱分析耐热合金中有害杂质的方法》№. 730804/22-2 (1961)。
- [7] M. G. Atwell, G. S. Golden, Appl. Spect., 24, 362(1970)。
- [8] R.J. Decken, Appl. Spect., 22, 4(1968)。
- [9] M.G. Atwell, Appl. Spect., 27, 464 (1973)。