

# 钛合金及高温合金中定氮的研究

贾进铎

## 一、前言

金属材料性能的优劣,不仅取决于它本身化学组成中的主量元素和物理化学结构,而且受到其中所含杂质的严重影响。

氮像氧、氢一样是钛合金及高温合金中常存的杂质。一般说来,随着含氮量的增高,它急剧地提高合金的强度和硬度,并降低它们的塑性,甚至不能进行压力加工,而且还影响到材料的电学、磁学和化学等性能<sup>[1,2,3]</sup>。近年来,美国K.Karris和W.Brown等人在研制TPE331涡轮发动机整体铸造二级涡轮盘过程中,铸件曾因产生严重的表面缺陷而大量报废,主要原因就是由于母合金中氮、氧含量过高所造成,而其氮含量的差别仅仅是由10ppm增至20ppm<sup>[4]</sup>。因此,准确、快速测定这些合金中的氮含量就显得非常重要。

近几年,国内外对定氮的方法进行了不断的研究<sup>[5,6]</sup>,尤其是脉冲色谱法的运用<sup>[6,7]</sup>,使普通钢及高温合金中某些牌号材料中的氮的测定得到解决<sup>[8]</sup>。但是,对于一些成分不同的高熔点合金,特别是钛合金中氮的测定尚有困难。因而凯氏法仍然作为一个重要的定氮方法在各国使用。美国、日本等国均列为标准方法<sup>[9-12]</sup>。几年来,我们对定氮仪器及钛合金和高温合金的溶样方法进行了改进与研究,使空白降低,并加快了溶样及蒸馏速度,提高了测定灵敏度和准确度。

## 二、试验部分

本方法测定钛合金及高温合金中化合状态的氮。试样经酸溶解,其中化合氮生成铵盐,

在过量强碱作用下,蒸馏铵盐析出氨,以饱和硼酸(或离子水)溶液吸收,然后根据含氮量用容量法或蔡氏试剂比色法进行测定。

### 1. 试剂

甲基红-次甲基兰混合指示剂:称取0.125克甲基红及0.083克次甲基兰溶于100毫升无水乙醇中,溶完贮于棕色滴瓶中,三天后备用。

盐酸标准溶液:0.005N。取浓盐酸85毫升,稀释至10升,摇匀(约0.1N),用碳酸钠基准试剂标之。然后取该溶液50毫升于1000毫升容量瓶中,稀释至刻度,摇匀(约0.005N)。

氮标准溶液:称取在110℃下烘烤过的氯化铵0.3821克,用水溶解后,移入1000毫升容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液1毫升含氮0.1毫克。根据标线要求,取此液配成不同含氮量之标液。

蔡氏试剂:溶解17克二氯化汞于300毫升水中,另取35克碘化钾溶于100毫升水中,然后将二氯化汞溶液慢慢倒入碘化钾溶液中,至有少许不溶之红色沉淀出现为止。再加入20%的氢氧化钾溶液600毫升,搅拌均匀,贮于棕色瓶中,存于暗处,三天后取上层清液使用。

### 2. 仪器装置

蒸馏仪装置如图1所示。采用电沸器比所见的加热器好,电阻丝绕于带螺旋槽的耐火棒上,置于封闭的玻璃套中,具有加热快、不易损坏和空白低等优点。另外,梨形定氮球为双球,可避免碱液溅出随蒸气带入吸收瓶中而造成误差。再者,在冷却管的下端加了一个防汗碗。加热器用800瓦镍铬丝在内部加热,并连接适当的变压器调节温度,防止蒸馏瓶中发生爆沸。

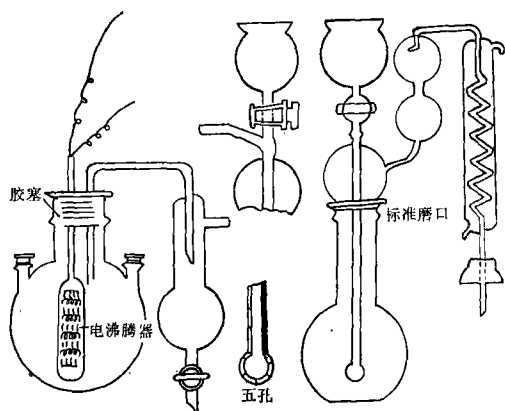


图 1 水蒸汽蒸馏定氮仪(硬质玻璃制)

由于装置的改进,降低了空白,提高了分析的准确度和灵敏度。

### 3. 蒸馏仪回收率的试验

新装置的仪器须以标准氮溶液进行回收率试验。结果见表1。

表 1 回收率试验结果

仪器序号	加入标准氮量 毫克	测定氮量 毫克	回收率 %
1	0.5000	0.4938	98.8
2	0.5000	0.4953	99.1
3	0.5000	0.4953	99.1
4	0.5000	0.4938	98.8

从以上试验可见,回收率平均达99%,标准偏差为0.001,相对标准偏差为2.0%。

### 4. 馏出氨液量试验

取氮标液0.5毫克,在有40毫升50%氢氧化钠溶液中蒸馏,用20毫升饱和硼酸溶液吸收,分别收集不同体积氨液量,结果如图2。

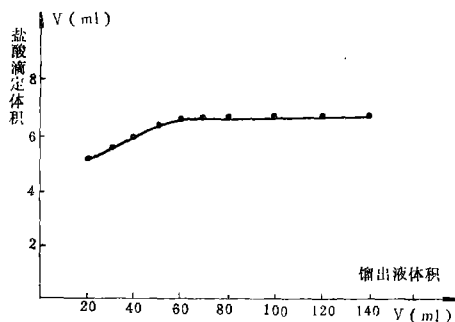


图 2 蒸馏氨液量试验

由图2看出,馏出氨液量约50毫升时,氮已基本蒸出,为了慎重,对于容量法确定蒸至接收器内的总液量约达120毫升;对于比色法因所测含氮量较低,确定蒸至容量瓶总液量达90毫升。

### 5. 氢氧化钠溶液用量的影响

氨要在强碱性溶液中方能分解出来,如果中和溶样酸的碱量不足,则铵盐不能分解或分解不完全。根据试验,碱的总量在中和酸后再过量10%即可。所以采用50毫升50%氢氧化钠溶液。

### 6. 溶样试验

对于高温合金,采用 $\text{HCl-HF-HClO}_4$ 法比 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 法有许多优点:前者空白低,分析结果稳定;后者冒烟溅跳严重,容易损失,工作强度大,周期长,特别是由于空白高对于微量氮难于做准,对比如下: $\text{HCl-HF-HClO}_4$ 法空白为0.20毫升滴定液(0.005N盐酸标液);而 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 法空白要高一倍。

含有高硅、铌的试样,氢氟酸量可增加些。

过氯酸冒烟时间不宜太长,否则引起结果偏低,一般冒烟2~3分钟即可。

对于钛合金溶样,采用 $\text{HCl-HF}$ 法比 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$ 法空白低50%,并且前者溶样快速稳定,提高了方法的灵敏度和准确度。

### 7. 标准曲线的绘制、蒸馏曲线及不同吸收液曲线的对比试验

取不同量的氮标准溶液,直接发色,绘制标线如图3A曲线,另外,取不同量之氮标液,通过蒸馏而后发色,绘制曲线如图3B曲线。

从图3可见,蒸馏曲线与直接曲线基本重合,故可用直接曲线代替蒸馏曲线,缩短了分析周期,且曲线稳定。

分别采用离子水和硫酸溶液作为吸收液进行试验,结果见图4。试验说明两种吸收液均可使用。对比色法,采用离子水吸收;对容量法采用饱和硼酸溶液吸收。

### 8. 显色剂加入量试验

取0.1毫克氮,分别加入不同量的显色剂,

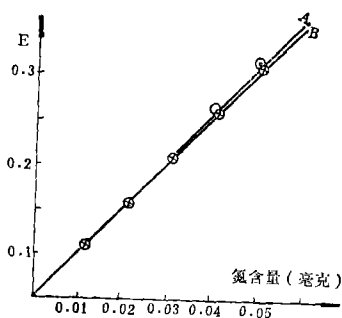


图 3 蒸馏曲线与标准曲线对比试验图  
A. 标准曲线; B. 蒸馏曲线。

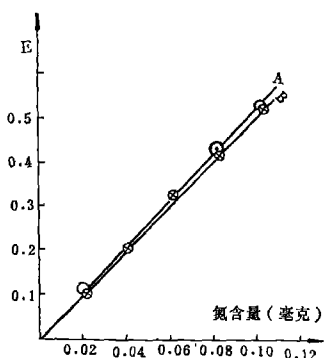


图 4 不同吸收液曲线图  
A. 10毫升离子水溶液曲线;  
B. 10毫升0.01N硫酸溶液曲线。

按显色条件直接发色, 结果如图 5。图中曲线表明, 加入 4 毫升至 6 毫升发色剂, 曲线平稳可显色完全, 即碱度在 0.09~0.13N 范围内, 吸光度基本不变, 故选用加入 5 毫升发色剂<sup>[13, 14]</sup>。

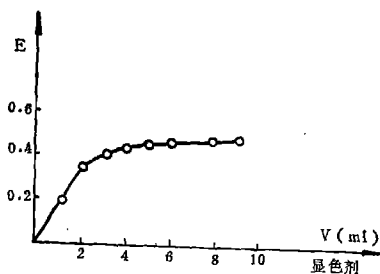


图 5 显色剂加入量试验

## 9. 发色后放置时间试验

取 0.1 毫克氮, 发色后放置不同时间进行测定, 分析结果列于表 2。试验证明, 发色后 5 分钟至 1 小时吸光度基本不变, 所以有色络合物是稳定的。

表 2 显色后放置时间的影响

显色时间, 分	5	10	20	30
吸光度(E)	0.385	0.388	0.390	0.391
显色时间, 分	45	60	90	120
吸光度(E)	0.395	0.398	0.405	0.413

## 10. 波长选择

铵与蔡氏试剂生成碘化汞铵, 最高吸收峰在紫外区域, 用 75-1 型分光光度计所测得吸收曲线如图 6。

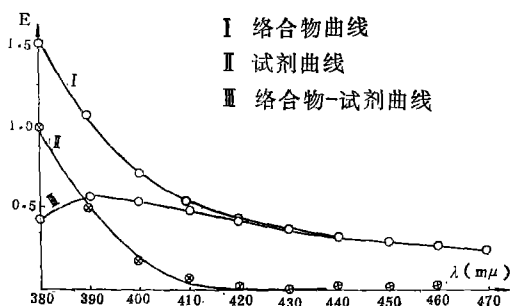


图 6 波长选择

75-1 型分光光度计, 3 厘米皿, 以离子水为比较液 (0.1 毫克氮, 5 毫升显色剂)。

由图 6 可知, 络合物-试剂曲线最高吸收峰在 390 毫微米处, 但此处试剂吸收也较大, 而在 420 毫微米处试剂基本不吸收, 故选用 420 毫微米。

## 11. 标准样品及试样分析结果

分析结果列于表 3。

通过以上分析, 可见方法准确可靠。

表 3 标准样品及试样分析结果表

牌 号	标准值 %	测 定 值 , %				平均值 %	误 差	相对误差 %
NBS 173a(6Al-4V)	0.018	0.017	0.018	0.019	0.017	0.018	0	0
NBS 176(5Al-2.5Sn)	0.010	0.0094	0.0094	0.0095	0.0096	0.0095	-0.0005	5
621所纯钛-01	0.017	0.017	0.016	0.017	0.017	0.017	0	0
621所钛合金 (5Al-4V)-02	0.020	0.020	0.021	0.020	0.020	0.020	0	0
美国 Leco 钢标	0.0073	0.0073	0.0072			0.0072	-0.0001	1.4
钢院173(CrMnNiMo)	0.23	0.24	0.23	0.23	0.24	0.24	+0.01	4.3
本钢H139 6945*	0.176	0.179	0.178	0.179	0.179	0.179	+0.003	1.7
本钢H139 6944*	0.40	0.41	0.41	0.42	0.40	0.41	+0.01	2.5
GH 901 (试样)		0.0036	0.0035	0.0035	0.0033	0.0035	0.0001*	2.9**
斯贝80A (试样)		0.0048	0.0045	0.0046	0.0047	0.0046	0.0001*	2.2**
Ti-230		0.0025	0.0025	0.0023	0.0022	0.0024	0.00015*	6.2**

\* 为标准偏差。 \*\* 为相对标准偏差。

计算:

### 三、 分析方法

#### 1. 容量法 (适于测定0.01%以上氮量)

称取试样0.1~0.5克(钛合金一般称取0.5克;高温合金一般称取0.1~0.2克)放入200毫升锥形瓶中。对高温合金试样,加盐酸20毫升,氢氟酸10滴,过氯酸10毫升。在砂浴上加热溶解后,在电炉上加热冒过氯酸烟2~3分钟,取下稍冷,用水冲洗瓶壁至体积约40毫升,煮沸溶解盐类,冷却。在蒸馏瓶中加入50%氢氧化钠溶液50毫升,将试液移入蒸馏瓶中准备蒸馏。

对钛合金试样,则加1:1盐酸溶液30毫升,氢氟酸5滴,在砂浴上加热溶解,取下稍冷,以下操作同上,准备蒸馏。

在蒸馏前,先预蒸仪器。以20毫升饱和硼酸溶液加1滴指示剂蒸至120毫升,检查仪器空白,紫红色不变绿即可(或滴定消耗0.005N HCl标液0.1毫升左右)。

在250毫升吸收瓶中,加入20毫升饱和硼酸溶液,加1滴指示剂作为吸收液(馏出管下端须浸入液面2~5毫米),进行蒸馏,当收集液达100~120毫升时,取下吸收瓶,加指示剂2滴,在不断摇动下,用盐酸标准溶液滴至溶液由绿色刚变红色即为终点。与试验同时做空白试验。

$$\text{氮}\% = \frac{N \times (V - V_{\text{白}}) \times 14 \times 100}{G \times 1000}$$

式中:  $V$ 、 $V_{\text{白}}$ —分别为滴定试样和空白试验所消耗盐酸标液体积(毫升);

$N$ —盐酸标准溶液的当量浓度;

$G$ —试样重量(克);

14—氮的克当量。

#### 2. 比色法(适于测定0.001~0.02%氮量)

溶解试样至准备蒸馏的操作与容量法同。

在100毫升容量瓶中加入10毫升离子水(或10毫升0.01N硫酸溶液)作为吸收液置于冷凝管下端,进行蒸馏,当馏出液达85毫升时,降低吸收瓶使液面脱离冷凝管下口,继续蒸至90毫升时,取下容量瓶,加入蔡氏试剂5毫升,用水稀至刻度摇匀,5分钟后于分光光度计420毫微米处,用3厘米比色皿,以与分析试样同样操作的试剂空白作参比液进行比色,读取吸光度。

#### 3. 标准曲线绘制

取0、2、4、6、8、10毫升氮的标准溶液(0.01毫克/毫升),分别置于预先盛有10毫升离子水(或10毫升0.01N硫酸溶液)的100毫升容量瓶中,加水至体积约为90毫升,以下按

上述条件进行比色, 读取吸光度, 绘制标准曲线。

#### 附注

(1) 本试验须在无氮气氛下进行。试验均用无氮蒸馏水。我们采用离子交换水。注意离子水中不能混入树脂, 因为树脂含有氨基基团, 否则经蒸馏会使空白突然上升以致试验失败。

(2) 蔡氏试剂要用移液管慢慢加入, 防止碱液局部过浓。切勿用量杯加入, 以免引起浑浊而无法测量。

(3) 对某些含钨高且含氮量较高的试样, 可采用硫磷混酸溶样。

## 四、结 论

我们改进的蒸馏仪器及溶样方法均使空白降低, 提高了该方法的灵敏度和准确度, 并加快了分析速度。本方法可以准确测定钛合金及高温合金中的氮含量, 具有分析范围广, 设备简单、灵敏度较高、结果准确和稳定性好等优点, 是测定钛合金及高温合金中氮含量的一种准确方法。

( 本文得到李国豪及张成俭同志的帮助, 深表感谢。 )

## 参 考 资 料

- [1] 钛及其合金, 第一集, 科学出版社, P.100(1962)。
- [2] 氧、氮、氢在金属中的作用, 冶金部金属研究所(1976.4)。
- [3] 我国冶金系统金属中气体分析概况 (冶金部第三次气体分析会议资料), 钢铁研究院(1979.4)。
- [4] JACT ジャクトニユース (昭和54年2月号)(1979.2)。
- [5] 金属中气体分析《译文集》, 钢铁研究院,(1976.1)。
- [6] Ж.А.Х., 20, № 12, 1359 (1965)。
- [7] Заб. лаб., No.7, 769-773 (1975)。
- [8] 脉冲加热-气相色谱法测定金属中氮(冶金部第三次气体分析会议资料), 三机部六二一所(1979.4)。
- [9] Annual Book of ASTM Standards Part 12 (1976)。
- [10] 金属材料の标准ガス分析方法, チタニウム協会編157-170(1974)。
- [11] 分析化学, 24(6), 351-354, 355-356(日)(1975)。
- [12] 1973年日本工业标准钛中气体分析方法, 有色院译(1975.7)。
- [13] “浅淡蔡氏试剂”, 钢铁分析, 71-73 (1975)。
- [14] 分光光度法测定高温合金及钛合金中微量氮, 三机部621所内部资料(1979.10)。

## 复合材料专题讨论会首次举行

中国航空学会于1981年9月16至20日在京首次举行“复合材料专题讨论会”。来自全国各主要有关单位代表共71人(包括26名列席代表)参加了会议。会议回顾和交流了去年8月第一届全国复合材料学术年会以来国内复合材料(树脂基)研制情况和存在的问题, 讨论并提出拟于1982年秋季在哈尔滨召开第二届学术年会。

与会代表分组着重讨论了以下有关专题: 1. 树脂体系的改性; 2. 工艺质量控制, 预浸料的技术要求

和质量控制, 以及复合材料的连接问题; 3. 复合材料的界面; 4. 复合材料在航空、导弹上的应用; 5. 复合材料力学测试特点; 6. 复合材料强度理论, 断裂力学, 层间应力, 以及板壳应力分析和承载能力, 有限元分析, 安全系数选用等问题。大家感到, 这次会议突出学术讨论, 气氛热烈, 思想活跃, 颇有收获。

会议领导小组负责同志还就代表们倡议成立全国复合材料学会、创办复合材料刊物等问题作了建设性发言。代表们表示要同心协力, 团结一致, 加紧工作, 争取在第二届年会上拿出更丰硕的成果, 为发展我国的复合材料事业多做贡献。

(本刊讯)