

高温合金中钨和铪的化学光谱分析

蔡华义 刘培英

一、前言

高温合金中加入钨、铪可以提高晶界强度,从而提高合金的塑性,并加宽合金的主要参数范围。因此测定合金中的钨、铪含量已提到工作日程上来了。但钨、铪的物理化学性质十分相似,彼此分离相当困难,因而测定钨和铪成为当前化学分析中的难题。

钨和铪的化学分离方法,一般采用吸附法、离子交换法和溶剂萃取法。以前曾用苦杏仁酸分离高温合金的钨和铪(含量),但操作繁琐,重现性不好,尤其合金中含有铌、钽时,更难解决。

我们冶炼了高温合金K19M光谱固体标准样品,经发射光谱和X光荧光作均匀性检查,发现钨、铪不均匀,尤其是钨,因此直接用固体样品进行分析,也存在一些困难。最后我们采用不经化学分离,只将试末溶解,用溶液干渣法光谱测定。

二、条件试验

1. 空白底样的选择

溶液法可以用合成标准样品或者在一个空白底样(不含钨、铪的合金)中加入计算量的钨、

铪标准溶液,配制成一套标准样品。

在镍基高温合金中,只有GH49合金成分和我们分析对象(K3、K5、K19H、K19M、K22等合金)的成分类似,最初我们选用它作为空白底样,后来专门冶炼一炉K19H合金为空白底样。

用K5合金为基体(不含钨)配制一套标准溶液,做出的钨工作曲线和GH49合金为基体配制的重合在一起(见图1)。用K19H和K22合金为基体的也一样重合。试验证明,只要主成分类似,一套标准样品可以分析几种牌号。这套标准样品在分析镍基高温合金其主成分在下列范围者(表1)均可使用。

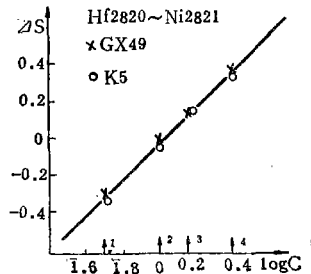


图1 GH49和K5合金为底样的Hf工作曲线

2. 溶液的浓度、酸度

溶液的浓度配制为10mg/ml和20mg/ml两种,用20mg/ml比较理想,可减少曝光时间。

酸度曾用8:2和9:1(盐酸:硝酸),后来选用9:1,溶料比较快。

表1 高温合金主成分范围

元素 范围	Cr	Co	Ti	Al	W	Mo	Nb	Fe	Hf	Zr	B	Ni
%	8/12	4/11	1/3	2/7	3/13	0.5/5	0.3/3	< 2	0.8/2	0.01/1	0.01/0.03	基

为了加速试样溶解和防止沉淀,在0.1g样品中加入4滴氢氟酸。

3. 铪、锆标准溶液

铪、锆标准溶液可选用99.99%金属片,剪成碎片,放在铂坩埚中,加少量水,滴加几滴氢氟酸使之溶解,然后用9:1混酸冲稀至所需要的浓度。也可用氯化锆酰配制标准溶液。

事实上,所谓99.99%的铪片仍含有不少的锆,经光谱溶液法和电感耦合等离子体方法分析,含锆量为1.80%,因此在计算中必须考虑此因素。

铪、锆标准溶液和用空白基体配制的合成标准溶液,都要贮存在塑料瓶中,一般一年内都不会产生沉淀。合成标准溶液中锆实际含量为0.015~0.108%,铪实际含量为0.5~2.44%。

4. 激发条件选择

(1) 电学参数 曾用HFO-1型火花发生器进行试验,选用电感为5mH,电容为12nF,电压为10600V,复杂线路,可得到较强的谱线和良好再现性。

也可用ИГ-3火花发生器,电容0.01 μ F,电感为0.15mH,电压约13000V,电流2.5A,仍可得到较好再现性。

(2) 电极形状 曾选用平头对电极(直径6mm光谱纯碳棒,长20mm),但激发不稳定,再现性较差。后来上电极改为顶端30°圆锥,有一个2mm截面,激发后极距变化较大。最后选用上电极为顶端45°圆锥,有一个3mm截面,激发较稳定,再现性也较好。如果谱线强度够,上电极也可用半圆头碳棒,可得到更好的再现性。

(3) 分析线对 选用Hf2820.224 \AA ~Ni2821.09 \AA 、Zr3273.017 \AA 扣除背景以背景为内标、Zr3391.975 \AA ~Ni3401.766 \AA ,这些谱线在使用范围内均没有其它元素的谱线干扰。

(4) 蒸发曲线 所选用的分析线对,其蒸发曲线基本一致(见图2、3)。

为了提高再现性,选择预燃20秒。

(5) 根据上述选择的条件绘制工作曲线如下(见图4、5)。

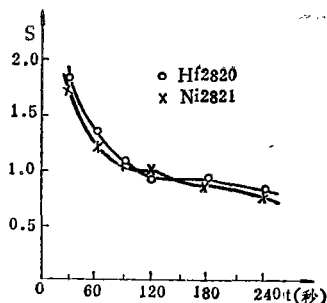


图2 铪、镍蒸发曲线

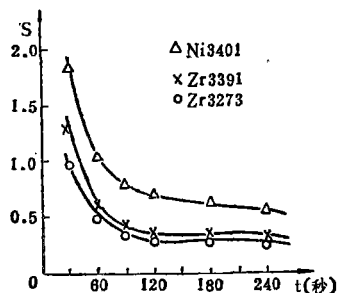


图3 铪镍蒸发曲线

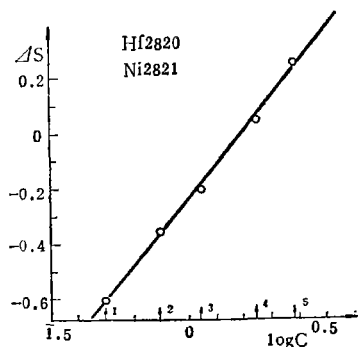


图4 铪工作曲线

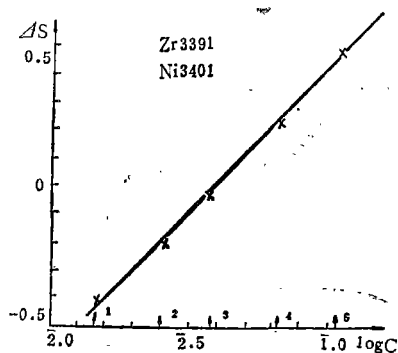


图5 锆工作曲线

5. 试样处理

0.1000g试未置于50ml塑料瓶中,用滴定管加入9ml盐酸、1ml硝酸,滴加4滴氢氟酸,在水浴上加热,待全部溶解后,冷却、倒出约1.5ml于塑料盖内,将碳电极(激发面朝下)垂直浸入溶液中,泡一夜,取出,插于多孔铝盘中,置于高温电炉上烤半小时,冷却后摄谱。

6. 摄谱条件

PGS-2 两米光栅摄谱仪,三透镜聚光系统,光栅刻痕1300条/mm,光栅转角11.64,狭缝倾角5.20,准光管位置10.0,光栏1,狭缝宽度20 μ m,遮光板全圆,极距2mm,预燃20秒,曝光40秒。

ИГ-3 火花发生器,电容0.01 μ F,电感0.15mH,复杂线路,放电盘3mm,电流2.5A。

感光板天津I型,在19 \pm 1 $^{\circ}$ C时显影5分钟。

7. 方法精确度

用HFO-1光源时

Hf $S = \pm 0.03$

Zr $S = \pm 0.003$

用ИГ-3光源时

Hf $S = \pm 0.04$

Zr $S = \pm 0.004$

和ICP-AES方法分析结果对照如表2。

表2 本法和ICP-AES分析结果对照

号 码	Hf, %		Zr, %	
	本 法	ICP-AES	本 法	ICP-AES
0926	1.43	1.44	0.064	0.065
0927	1.54	1.52	0.068	0.068
0928	1.53	1.59	0.076	0.071
0929	1.51	1.44	0.068	0.066
0930	1.48	1.50	0.070	0.069
0931	1.46	1.45	0.064	0.064

三、小 结

本方法操作简单,只需要一般的光谱分析仪器,分析周期较短,结果准确可靠,几年来配合我所K3、K5、K19M、K19H、K22等合金的研究和生产工作,完全可以满足生产的需要。

《铸件试制定型规则》航标审定通过

由112厂负责 三二〇厂、三三一厂、一一三厂参加起草的《铸件试制定型规则》航标审定会于六月在广西梧州召开,会议通过了这一标准。

该标准的制订,使铸件的试制有章可循,明确了试制和批生产的严格界线,保证铸件质量。该标准也是铸件质量控制标准的一部分。铸件应按本标准规定试制定型并办理批准手续后,方可按不同合金铸件的相应标准进行批生产。(袁成祺)

变形镁合金国标审定通过

由冶金部标准化所组织的变形镁合金国标审定会于六月在哈尔滨召开。通过了镁合金化学成分、镁板、镁棒、镁型材和镁锻件五个国家标准。镁板(薄板和厚板)标准在尺寸公差和不平度方面质量高于原冶标。锻件和模锻件标准在某些质量要求上比原冶标明确。棒材和型材标准与原冶标相当。(袁成祺)

四个磁测方法航标审定通过

磁测方法航标审定会于1984年6月在重庆召开。冶金部、机械部、高等院校、航空部所属26个单位代表参加了会议。四个磁测方法标准(《软磁材料环形试样磁性试验方法》、《软磁材料条、棒形试样磁性试验方法》、《磁滞合金磁性试验方法》、《电工用纯铁磁性试验方法》),经代表认真讨论,一致通过审定。

磁测方法不统一,测量结果不一致,是航空部长期以来存在的突出问题,是影响航空产品质量的重要因素之一。因此,磁测方法标准的制定极为必要,完全适合我部情况,具有广泛的实用性,对统一部内的磁测方法,推动磁测技术发展,将起重要作用。

(白金吉)