

MB₂₆ 稀土镁合金化学标准物质的研制

北京航空材料研究所 李纪辰

记述了镁合金标准物质的研制过程,这是我国第一个镁合金中含钇、钆、铈的混合稀土的化学标准物质,它的研制成功和应用将对计量管理、标准化管理和质量管理都是一项重要的基础工作。

关键词: 标准物质, 稀土元素, 镁合金

Study and Preparation of Chemical Certified Reference Material of MB₂₆ Rare-earth Magnesium Alloy

Li Jichen

(Beijing Institute of Aeronautical Materials)

This paper describes the process of study and preparation the certified reference material of magnesium alloy which is the first chemical certified reference material containing rare-earth yttrium neodymium cerium in our country. Its success in preparation and application will be important as a basic research to measurement management standardization management and quality management with high social efficiency and economic efficiency.

Keywords: certified reference material, rare-earth element, magnesium alloy

MB₂₆ 镁合金是一种新型合金,在本合金中加入稀土元素可以增强原子间的结合能力,减小原子扩散速度,并能形成热稳定性较高的化合物。因此,添加稀土元素对镁合金具有很大的强化作用,是提高镁合金热强度性的最有效途径。

目前,在国内、外研制镁合金标准化物质的单位很少,不能满足和适应国民经济发展的需要,特别是含钇、钆、铈混合稀土的镁合金稀土标准物质。经过调研和各种资料的查阅,包括美国 NIST 最近向世界各国发行的标准物质目录表,均未见到同类标准物质,该标准物质的研制无论在冶炼、加工、均匀性检验、定值的准确性还是在物质的贮存条件、稳定性的检查等方面,都有较大的难度,于是特邀请国内七八个具有较高技术水

平的实验室协作定值,有些参加单位对微量元素锆和稀土元素的准确含量进行了多次、反复的检测试验,终于研制出我国第一个加入含钇、钆、铈稀土元素的镁合金化学标准物质,并通过了部级鉴定,同意申报国家一级标准物质。

一、标准物质的熔炼与制备

1. 稀土镁合金化学成分

根据稀土镁合金化学成分的范围,其中主量元素有锌、锆、稀土,杂质元素有铜、镍、锰。该合金的化学成分和设计配方列于表 1。

表 1 规范与成分设计

含量, % 元素 项目	Cu	Mn	Ni	RE	Zn	Zr	Mg
规范成分	<0.05	<0.1	<0.005	0.6/1.4	5.5/6.4	≥0.3	余量
设计成分	0.0008~0.0015	0.022~0.032	0.0008~0.0015	0.70~1.20	5.50~6.10	0.41~0.60	余量

2. 冶炼的条件和要求

为确保镁合金标准物质化学成分的均匀性,其原材料选用了镁锭 Mg-2、锌锭 Zn-2、镁-锆中间合金、镁-富钇混合稀土中间合金进行冶炼,采用电阻加热坩埚炉。铸锭直径为 $\phi 115\text{mm}$ 、长度为 720mm 。

3. 标准物质试样的制备

将镁合金铸锭用乙醇(A·R)清洗干净,在车床或刨床上去皮厚度不小于 0.5mm ,并制成粒度为 $0.25\sim 1.00\text{mm}$ 的样品,搅拌、混匀,用无水乙醇清洗,在室温下晾干,用磁铁吸出可能混入的铁屑,并采用 $60\sim 18$ 目的筛子进行筛选。NIST 标准物质粒度为 $0.4\sim 1.2\text{mm}$ ($35\sim 16$ 目),Jis 标准物质选取的粒度为 $0.25\sim 1.00\text{mm}$ ($60\sim 18$ 目)。

二、标准物质的特性

1. 均匀性

标准物质的重要特性之一是各元素的均匀性。所谓均匀性是指铸锭的各部分以及铸锭与铸锭之间的化学成分基本上要均匀一致,不能有偏析现象,因此对铸锭和试样都要进行均匀性检查。抽取一定数量的样品,用同一方法、同一仪器、在同样测定的条件下进行测定,抽取样品数不少于 15 个,应占总数的 $2\sim 4\%$ 。

$$\text{抽取样品数} = \left[\frac{\phi^{-1} \left(\frac{\alpha}{2} \right) + \phi^{-1} (\beta)}{\frac{d_0}{\sigma}} \right]^2$$

均匀性是否合格一般用三种方法来判断:①极差法;②方差分析法;③“三分之一”检验法。目前采用较多的是方差分析法,该方法是通过组间方差和组内方差的平方和,分别除以相应的自由度,若算出的 F 检验统计量小于统计检验的临界值,则认为样品是均匀的,否则是不均匀的,其表达式为:

$$\text{统计量 } F = \frac{Q_1/r_1}{Q_2/r_2}$$

式中: $Q_1 = n \sum_{i=1}^m (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2$ ——组间偏差平方和或者简化为 $Q_1 = S_{\text{组间}}^2 \cdot (m-1) \cdot n$

$Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)^2$ ——组内偏差平方和或者简化为 $Q_2 = S_{\text{组内}}^2 \cdot (m \cdot n - 1) - Q_1 = Q_{\text{总}} - Q_1$

$$r_1 = m - 1$$

$$r_2 = N - m = m \cdot n - m = m(n-1)$$

当 $F > F_{\alpha}$ 时不均匀, $F < F_{\alpha}$ 时均匀。

其中: F_{α} 为临界值,可从表中查到, $m-1$ 为组间自由度; $N-m$ 为组内自由度; m 为组数; n 为测量次数。

(1) 铸锭均匀性检查

先将冶炼好的铸锭进行物理性的检验,如金相分析,合格后再进行化学检验,即在铸锭的各个部位钻孔取样,按照随机法取样 $15\sim 20$ 份,进行化学成分的化验,分析数据经过统计处理,如 F 检验合格后按下一步程序进行铸锭的加工。

(2) 试末均匀性检查

将均匀性合格的铸锭按一定规格加工成试末,选取的粒度范围一般在 $20\sim 80$ 目之间,经搅拌、混匀、筛选、装瓶,再抽出 8% 的样品进行均匀性检查,其结果见表 2。

表 2 F 值检验试末的均匀性

结果 项 目	元 素	Cu	Mn	Ni	RE	Zn	Zr
\bar{x}		0.0010	0.027	0.0011	0.87	5.81	0.57
F		1.47	1.87	1.59	1.61	1.32	1.32
F_{α}		2.21	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21

从表 2 中可见各元素检验的 F 值都小于 F_{α} 临界值,故试末均匀性合格。

2. 稳定性

从表 3 中可见该标准物质中主量元素经过一年以后的测定,其结果较好。

表 3 主量元素稳定性试验

结果 单 位 时 间	元 素	RE (Y : Nd : Ce = 6 : 3 : 1)	Zn	Zr
标准值		0.85	5.76	0.57
上海材料所		0.844 0.847	5.750 5.770	0.584 0.580
一年后测定值		0.846 0.842	5.768 5.748	0.578 0.582
哈尔滨东安发动机		0.842 0.839	5.76 5.78	0.57 0.56
公司一年后测定值		0.840 0.850	5.74 5.77	0.56 0.56
北京科技大学		0.850 0.855	5.750 5.744	0.567 0.571
一年后测定值		0.843 0.842	5.727 5.731	0.569 0.570

3. 准确性

为了确定本标准物质化学成分的标准值,特邀请了国内七八个单位的实验室共同参加试验,各单位都采用了准确可靠的方法如冶标、航标、国标、ISO 等标准方法进行分析,共提出了 252 个供定值的数据。

标准物质定值时,由于各单位所使用的仪器、分析方法、试验条件及分析人员的不同,其分析结果必然会产生差异,我们采用 Grubbs 准则判别和剔除异常值,其表达式为:

$$G_{n_1} = \frac{X_{\max} - \bar{X}}{S}$$

$$G_{n_2} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S}$$

式中:

X_{\max} ——最大值; X_{\min} ——最小值;

\bar{X} ——测定值的平均值;

S——标准偏差;

$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ ——样本均值;

$$S = \left\{ \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \quad \text{--- 样本标准差}$$

根据 Grubbs 检验法, 将 G_{n_1} 和 G_{n_2} 中较大者与临界值 α_n 比较, 若大于 α_n , 则认为对应的最大或最小值是异常值, 应被剔除, α_n 在不同显著性水平和不同 n 时的临界值 (可查格拉布斯检验法的临界值表), 数据处理见表 4。

从表 4 可看出检验结果均无异常值, 合格率达到 100%。

表 4 数据处理结果

单 位	Cu%	Mn%	Ni%	RE% (Y : Nd : Ce = 6 : 3 : 1)	Zn%	Zr%
	\bar{X}	\bar{X}	\bar{X}	\bar{X}	\bar{X}	\bar{X}
有色金属研究总院	0.00080	0.028	0.00086	0.84	5.76	0.56
北京科技大学	0.00090	0.029	0.00102	0.85	5.73	0.57
北京理化测试中心	0.00090	0.028	0.00086	0.84	5.78	0.57
沈阳飞机制造公司	0.00085	0.026	0.00103	0.87	5.75	0.56
南昌飞机制造公司	0.00087	0.027	0.00097	0.85	5.77	0.56
上海材料研究所	0.00084	0.028	0.00085	0.85	5.76	0.58
哈尔滨东安发动机公司	0.00092	0.028	0.00096	0.85	5.76	0.56
北京航空材料研究所	0.0010	0.028	0.00093	0.86	5.76	0.57
$\bar{\bar{X}}$	0.00089	0.028	0.00093	0.85	5.76	0.57
S_x	0.00007	0.001	0.00008	0.01	0.02	0.01
$\lambda (n/\alpha)$	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13
	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
$\frac{X_{\max} - \bar{X}}{S}$	1.57	1.00	1.25	2.00	1.00	1.00
$\frac{\bar{X} - X_{\min}}{S}$	1.29	2.00	1.00	1.00	1.50	1.00

三、MB₂₆标准物质的特点

1. 本材料已获 92 年度国家发明奖, 目前国内外还无与此材料配套的标准物质。

2. Ni、Cu 含量均属痕重 (0.000x% 数量级) 分析难度大, 化学需要富集, 试剂特纯, 仪器要求相当干净, 操作应非常细心, 避免带进任何杂质而造成偏差。

3. 稀土元素钇、铈、镧三元素在镁合金中出现和准确的数据在国内是首创的, 国外也少见, 特别是稀土总量中钇与铈、镧分量的配比与常规使用稀土镧、铈、镨、钕间的配比有所不同, 这些因素的存在大大增加了测试定值的难度。

4. 本物质中分析全锆的含量, 由于在合金材料中以酸不溶锆的形式存在, 对分析工作带来很大困难, 参加定值单位多次进行技术交流在同一试验室、同一条件下

共同进行测试, 交流经验, 使该物质顺利研制成功。

参考文献

1. 韩志志, 标准物质定值数据的统计处理, 冶金部情报研究所, 1984 年
2. 邓勃编著, 数理统计方法在分析测试中的应用, 化学工业出版社, 1984 年
3. 戚道纬主编, 工业企业材料、特种工艺、理化测试标准化, 北京航空航天大学出版社, 1990 年 4 月
4. 全浩主编, 标准物质及其应用技术, 中国标准出版社, 1990 年 9 月
5. 藏慕文, 分析试验室 6 (3) 44 (1987)
6. 李纪辰, 冶金分析 11 (5) 55 (1991)
7. 李纪辰, 材料工程 6. 32 (1993)
8. NBS, Standard Reference Materials Catalog, 1984~1985