

新型镍基高温合金化学成分分析技术研究

Analytical Method of Chemical Composition for

New-type Nickel Based Superalloys

北京航空材料研究所 张宝松 贾进铎

Zhang Baosong Jia Jinduo (Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

[摘要] 研究了新型镍基高温合金中 Ta、Zr 和 Hf 的分析技术,并探讨了 ICP—原子发射光谱法中的某些影响因素及其校正。该分析方法用于合金样品分析取得了满意的效果。

关键词: Ta Zr Hf ICP—原子发射光谱 影响因素

[Abstract] The ICP-AES method for determining of the elements Ta, Zr and Hf in new-type nickel-base superalloys has been studied. The influential factors and their corrections in ICP-AES are also discussed. This analytical method is satisfactory for determining the compositions of alloys.

Keywords: Ta, Zr, Hf ICP—AES influential factors

1 前言

新型定向凝固镍基高温合金的研制需要建立一种能够准确测定其中钽、锆和铪含量的化学分析方法,以利合金设计与质量控制。

该类合金中, Ta 作为合金的强化元素,对合金的性能起很大作用。目前,国内外测定钢铁及合金中 Ta 的标准方法主要是光度法^[1~2]。合金中含有一定量的 Hf,使其铸造性能得到改善,而 Zr 是作为杂质元素存在于其中。Zr 和 Hf 是较难分离的一对元素,在 Zr (Hf) 的化学测定方法中,解决 Zr 与 Hf 互相干扰问题历来具有相当的难度。至今,测定高温合金中高 Hf 低 Zr 分量的标准化学测定方法尚未见到。

电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES),在测定钢铁及合金中 Nb、Ta 分量和 Zr、Hf 分量方面,显示了很大的优越性,但用于测定化学成分复杂的高温合金,尚需做认真而系统的研究。

本文采用 ICP-AES 法研究新型镍基高温合金中 Ta、Zr、Hf 含量的测定技术,对某些影响因素做了重点研究,使试验方法向国际标准靠拢,并在试验研究的基础上,确定了方法的分析精密度与准确度。分析方法已应用到新型镍基高温合金中 Ta、Zr 和 Hf 的测定,取得了满意的效果。

2 实验部分

2.1 仪器及工作条件

采用美国 Thermo Jarrell Ash 公司 ICAP—61 型电感

耦合等离子体光谱仪,工作条件为:

高频频率: 27.12MHz;

功率: 正向功率 1.1kW, 反射功率 10W;

冷却气流量: 15L/min; 辅助气流量: 0.6L/min;

载气流量: 0.6L/min; 测光高度: 16mm;

溶液提升量: 1.8ml/min; 预燃时间: 40s;

积分时间: 10s。

2.2 试剂及标准溶液

2.2.1 试剂

盐酸: ρ 1.19g/ml; 硝酸: ρ 1.42g/ml; 氢氟酸: ρ 1.128g/ml; 柠檬酸溶液: 400g/l。

2.2.2 纯金属标准溶液

配制标准溶液所用金属及氧化物纯度 > 99.98%。根据需要,分别配制了钽标准溶液 (0.500mg/ml)、锆标准溶液 (0.020mg/ml)、铪标准溶液 (0.500mg/ml)、钇标准溶液 (0.500mg/ml) 以及铬、钴、钨、铝、钛、钼和镍标准溶液。

2.2.3 高标溶液

按照新型镍基高温合金化学成分,分别配制出 Ta、Hf 和 Zr 测定用高标溶液。溶液中 Cr、Co、W、Al、Ti、Mo、Ni 等合金元素约取中限值。溶液酸度与试样溶液基本一致。测 Ta、Hf 的高标溶液中加入 7.60ml Ta 标准溶液、3.00ml Hf 标准溶液和 2.00ml Y 标准溶液。该溶液中待测元素 Ta 的离子浓度为 38.00 μ g/ml, Hf 的离子浓度为 15.00 μ g/ml。测 Zr 的高标溶液中不加 Y 标准溶液而加 10.00ml Zr 标准溶液, Zr 的离子浓度为 2.00 μ g/

ml。

2.2.4 低标溶液

测 Ta、Hf 的低标溶液为试剂—空白溶液（加入 2.00ml Y 标液），测 Zr 的低标溶液除不加 Zr 标液以外，其配制方法与测 Zr 高标溶液相同。

2.3 分析线

Ta：波长 240.0nm Zr：波长 349.6nm Hf：波长 282.0nm

2.4 分析步骤

2.4.1 Ta、Hf 的测定

称取 0.1000g 试样置于 150ml 聚四氟乙烯烧杯中，加入 25ml 盐酸和 4ml 硝酸，在电炉上低温加热至反应停止。然后滴加 15 滴（约 0.75ml）氢氟酸，溶解王水不溶物。加入 10ml 柠檬酸溶液，摇匀。冷却后将溶液移入 100ml 塑料容量瓶中，加入 2.00ml Y 标准溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

按本文所规定的工作条件，根据标准溶液的已知标准值，经过仪器的标准化，用等离子体光谱计对样品溶液进行测量，得出溶液中 Ta 和 Hf 的离子浓度（mg/ml），并依此计算出百分含量。

2.4.2 Zr 的测定

以测定 Ta、Hf 相同的方法制备样品溶液（但不加 Y 标准溶液），并以相同的方法测得 Zr 离子的浓度值（μg/ml）。

3 结果与讨论

3.1 试样的分解

Ta、Zr、Hf 以及 W、Mo 等都属于难熔金属元素。新型镍基合金的特点是同时含有高 W，高 Ta 和一定含量的 Hf，如只用王水分解样品，则溶样后溶液中存有王水不溶物，这样会给化学成分的准确测定带来困难。

参照国际标准方法^[3]，通过系统试验找出了理想的溶样方法，即 $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ ，并确定了 HF 的合适用量，消除了王水不溶物，提高了 ICP—AES 法分析 Ta、Zr、Hf 的精密度与准确度。

3.2 酸度试验

Greenfield 等曾观测到 HNO_3 、 HCl 、 HClO_4 、 H_2SO_4 和 H_3PO_4 等无机酸的引入，均使分析物溶液的吸入速率及谱线强度降低，并依 HNO_3 至 H_3PO_4 顺序而加剧^[3]。辛仁轩^[4]也指出，物理干扰的另一具体表现是所谓“酸液效应”，即溶液的酸度值及酸的种类影响谱线强度。

我们采用盐酸介质进行酸度对 Ta、Zr、Hf 影响的试

验，并用内标技术对酸度影响加以校正。试验结果见图 1（以 Ta 的酸度试验为例）。

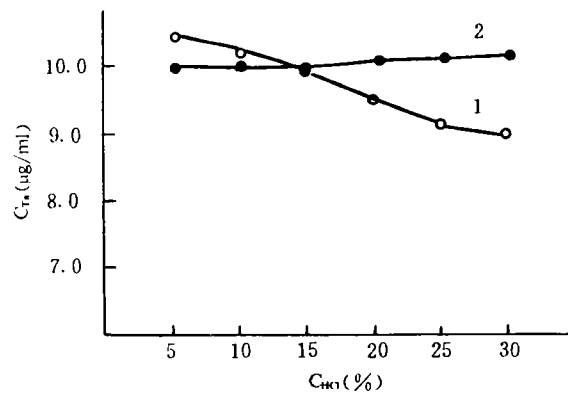


图 1 Ta 的酸度曲线

1—未加内标元素 Y；2—加入内标元素 Y

试验结果表明，随着样品溶液中盐酸浓度的提高，被分析元素的谱线强度会逐渐减弱，表明分析物的测量结果因此而逐渐降低（范围不大的酸度变化对低含量元素的测定结果不会产生很大影响）。如采用内标技术，可使样品溶解过程中造成的酸度差异带来的干扰得到校正。关于这一点，在实际分析中得到了充分的证明。

Zr 和 Hf 的酸度试验结果与 Ta 基本相同。

3.3 谱线干扰试验

由于 ICP 放电具有较强的激发和电离能力，因而具有较丰富的原子谱线和离子谱线，特别是在样品中含有浓度较大的、具有多线光谱的元素时，更是如此。多线光谱元素的谱线重叠（中心重叠或两翼重叠），是 ICP 光谱法最主要的光谱干扰之一^{—[3]}。

采用干扰等效浓度法^[4]测得了新型镍基高温合金中各合金元素以及内标元素 Y 等对 Ta、Zr、Hf 的干扰等效浓度，并求得了干扰系数，试验结果见表 1。

利用表 1 列出的干扰系数，可以求出新型镍基高温合金中各合金元素以及内标元素对 Ta、Zr、Hf 的最大浓度干扰量，试验数据见表 2。

由表 1 和表 2 可知，在 0.3nm 波段内，Co、W、Hf、Ni 等对 Ta；Co、Hf、Ni、Y 等对 Zr 以及 Ti 对 Hf 的分析会产生一定影响，有些干扰对常量元素的影响并不十分明显，但应注意主量元素对微量元素的光谱干扰。内标元素 Y 对 Zr 会产生严重的干扰。

为使分析结果准确可靠，根据求得的干扰系数从分析结果中扣除干扰造成的浓度增值，便可得到无干扰的分析数据，亦可采用匹配的方法^[5]来抵消谱线干扰。

表 1 干扰等效浓度和干扰系数

分析元素 干扰元素 干扰数值	Ta 240.0nm		Zr 349.6nm		Hf 282.0nm	
	干扰等效 浓度 (mg/l)	干扰系数	干扰等效 浓度 (mg/l)	干扰系数	干扰等效 浓度 (mg/l)	干扰系数
Cr	0.24	0.00024	0.0064	>0.0001	0.50	0.0005
Co	2.77	0.00277	0.42	0.00042	0.12	0.00012
W	1.13	0.00113	—	—	0.18	0.00018
Mo	0.25	0.00025	—	—	1.083	0.00108
Al	0.024	0.00002	—	—	—	—
Ti	0.18	0.00018	0.13	0.00013	5.85	0.00585
Ta	—	—	0.096	0.0001	0.27	0.00027
Hf	3.23	0.00323	4.08	0.00408	—	—
Fe	3.11	0.00311	—	—	0.0497	0.00005
Ni	0.33	0.00033	0.14	0.00014	—	—
Y (外加)	0.31	0.00031	372.4	0.3724	0.19	0.00019

表 2 最大浓度干扰量

干扰元素	合金中最高 含量 (%)	近似浓度 (%)		
		Ta 240.0nm	Zr 349.6nm	Hf 282.0nm
Cr	9.4	0.002	<0.001	0.0047
Co	11	0.03	0.0046	0.0013
W	10	0.0113	—	0.002
Mo	0.8	<0.001	—	0.001
Al	5.6	<0.001	—	—
Ti	1.0	<0.001	<0.001	0.0059
Ta	4.2	—	<0.001	0.0011
Hf	2.0	0.0065	0.0082	—
Fe	0.35	0.0011	—	<0.001
Ni	63.2	0.021	0.0088	—
Y (外加)	1.0	<0.001	0.372	<0.001

可以有效地校正操作条件变化对分析信号的影响,关于这一点,在酸度试验中亦已经得到了证明。

表 3 内标元素加入试验

分析元素\试验项目 数值		加入值 (%)	12次测得 平均值 (%)	相对误差 (%)	RSD (%)
Ta	加入内标 元素	3.80	3.82	+0.53	0.94
	不加内标 元素	3.80	3.71	-2.37	2.19
Hf	加入内标 元素	1.50	1.50	0.00	0.60
	不加内标 元素	1.50	1.46	-2.67	1.98

至于内标元素 Y 对 Zr 会产生严重干扰,可在分析 Zr 时,改用其它内标元素或不用内标法。试验表明,在参比溶液与试样溶液中加入 Y 量严格一致的条件下,亦可抵消 Y 对 Zr 的严重干扰。

3.4 内标元素的加入试验

采用 Y 作为内标元素 (本仪器没有 Sr 元素通道),对内标法在 ICP-AES 法中测定常量元素 Ta 和 Hf 的应用进行了试验研究,试验结果见表 3。

由表 3 可知,采用内标技术测定 Ta 和 Hf,与不加内标元素相比,其准确度与精密度都有所提高。内标法

另据实验表明,内标法对微量元素的测定并未产生非常明显的作用。在本实验条件下,不采用内标法测定微量 Zr,仍能取得好的精密度与准确度 (见表 4)。

3.5 分析精密度与准确度

根据新型镍基高温合金所规定的化学成分,特制备一系列合成标准样品,按试验方法进行测定,分析结果列于表 4。

从表 4 可以看出,Ta、Hf 的相对标准偏差一般不大于 3%,相对误差一般不超过±5%;Zr 的相对标准偏差

一般不大于 5%，相对误差一般不超过 10%，说明该分析方法准确可靠，已完全满足分析上的要求。

表 4 分析精密度与准确度 (%)

元素	标准值	11 次测定 平均值	相对误差	RSD
Ta	3.00	3.02	-0.67	1.07
	3.80	3.78	-0.53	1.44
	4.60	4.56	-0.87	0.69
Zr	0.025	0.027	+8.00	3.61
	0.050	0.051	+2.00	3.05
	0.10	0.101	+1.00	2.97
Hf	0.80	0.82	+2.50	0.98
	1.50	1.50	0.00	0.81
	2.20	2.18	-0.91	0.88

3.6 合金样品分析

部分新型镍基高温合金试样分析结果见表 5。

表 5 合金试样分析结果 (%)

合金炉号	元 素 数 值	Ta	Zr	Hf
	分析值			
258	分析值	3.71	0.026	1.58
	冶炼加入量	3.8	—	1.6
2510	分析值	3.74	0.039	1.48
	冶炼加入量	3.8	—	1.6
2511	分析值	3.84	0.034	1.46
	冶炼加入量	3.8	—	1.6
2512	分析值	3.82	0.034	1.54
	冶炼加入量	3.8	—	1.6
824	分析值	3.66	0.018	1.49
	冶炼加入量	3.8	—	1.6
2513	分析值	3.65	0.016	1.51
	冶炼加入量	3.8	—	1.6

4 结论

(1) 采用 ICP-AES 法测定新型镍基高温合金中 Ta、Zr 和 Hf 的含量，结果准确、可靠。在本实验范围内，Ta 和 Hf 的相对标准偏差一般不大于 3%，相对误差一般不超过 ±5%；Zr 的相对标准偏差一般不大于 5%，相对误差一般不超过 10%，已完全满足分的上的需要。

(2) 通过系统的试验研究，消除了 ICP-AES 法测定 Ta、Zr、Hf 某些影响因素（如酸度影响、谱线干扰等），取得了满意的效果。

参考文献

1. 柯瑞华. 最新国外钢铁及合金化学分析标准方法. 北京: 中国物资出版社, 1992, 545~561
2. 钢铁及合金化学分析方法: GB223.41-85
3. 陈新坤. 电感耦合等离子体光谱法原理和应用. 天津: 南开大学出版社, 1987, 193~238
4. 辛仁轩. 电感耦合等离子体光源—原理、装置和应用. 北京: 光谱实验室编辑部, 1984, 143~155
5. 徐秋心等. 实用发射光谱分析. 成都: 四川科学技术出版社, 1993, 438~440

新型倾斜材料

日本住友电气工业株式会社，开发出了表面是陶瓷内部是超硬合金结构的倾斜材料（FGM），以金属陶瓷（陶瓷与金属的复合材料）为母材，从表面到 100μm 的深度范围内形成倾斜构造，表面 20μm 内形成不含金属的钛瓷，其结果可以在表面导入 800N/mm² 的压缩残留应力，而且硬度也可以大幅度提高到 HV2200。

制造工艺是在金属陶瓷的烧结过程中形成倾斜构造，所以只需改良现有设备，就可以得到类似镀层构造的新材料，在成本方面也占很大优势。

用这种倾斜材料制作的切削工具，与过去的金属陶瓷相比耐磨性能提高 2 倍，耐缺损性能提高 5 倍，为过去的金属陶瓷所不能完成的断续湿式旋削或复杂形状的旋削开辟了新的道路，为机械加工的高度化作出了贡献。从而作为新型原材料而受到关注。

该公司已经决定将这种新型倾斜材料运用到切削工具上，并于 1995 年 8 月实现制品化。

倾斜材料是使两种不同材料的内部组织阶段性变化而合成的新材料，目前正在研究陶瓷和金属等用于宇宙间的放热材料。该公司也参与了 FGM 国家计划，与大阪大学产研高性能极限材料研究中心共同研究，积累了许多基础技术经验。

超硬工具，现在主要有超硬合金或金属陶瓷，以及在金属陶瓷上镀上陶瓷等材料，如今借助新型倾斜材料 FGM 的登场可以期待扩大需求。

（杨变英）