

ICP-AES 法测定钴基高温合金中 铌、钽、锆、钼、铝、钛、镧的研究

The Determination of Elements Nb, Ta, Zr, Mo, Al, Ti and La
in Cobalt Based High-Temperature Alloy by Inductively
Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

刘文虎, 姜秀玉 (北京航空材料研究院, 北京 100095)

LIU Wen-hu, JIANG Xiu-yu (Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 采用 ICP-AES 法测定了钴基高温合金中 Nb, Ta, Zr, Mo, Al, Ti, La 等元素, 进行了试样的溶解、试液介质的影响、基体及共存元素的影响、内标元素的影响等试验, 以及有关工厂的验证试验。本方法快速、稳定, 已用于实际试样的分析, 结果满意。

关键词: ICP-AES 法; 共存元素; 内标元素

中图分类号: 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 09-0040-04

Abstract: Elements Nb, Ta, Zr, Mo, Al, Ti, La in cobalt based high temperature alloy were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). Dissolution of sample, effect of examining solution medium, effect of basic and coexistence elements, effect of internal element were experimentally studied, and factory verification was made. This method is fast, stable, and satisfactory for practical application.

Key words: ICP-AES; Coexistence elements; Internal standard elements

钴基高温合金 MP159、DZ-40G、GH188 等是制造飞机发动机的重要材料之一, 为确保其质量共需测定其中的 24 种元素成分。这些主量和杂质元素的测定一般采用化学法分析方法, 分析周期长, 部分方法操作手续繁杂。

ICP-AES 光谱分析法具有灵敏度高、分析速度快、线性范围宽和多种元素同时测定的特点, 已在地质、环境、水文、冶金等领域得到日益广泛的应用^[1], 但有关钴基高温合金的 ICP-AES 光谱分析法测定的报道很少。GH188 钨含量高达 16%, DZ-40G 中碳含量高达 0.55%, 铬含量高达 25%, 试样溶解困难, 为此进行了试样的溶解方法试验, 着重进行了基体及共存元素的影响试验和内标元素的影响试验。根据 I-CAP-61 仪器选定工作条件, 进行了 Nb, Ta, Zr, Mo, Al, Ti, La 的测定试验, 结果表明, 采用 ICP-AES 法测定具有快速、稳定、准确、操作方便等优点, 能满足日常测试需要。

1 试验条件

1.1 仪器及工作条件

ICAP-61 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪

(美国 Thermo Jarrell Ash 公司)。高频发生器频率: 27.12 MHz; 正向功率 1.1 kW, 反射功率 10 W; 冷却气流量: 15 L/min; 辅助气流量: 0.6 L/min; 载气流量: 0.6 L/min; 测光高度: 16 mm; 溶液提升量: 1.8 mL/min; 预燃时间: 30 s; 积分时间: 10 s。

1.2 元素及分析线

Nb 316.340nm, Ta 240.063nm, Zr 349.621nm, Mo 202.030nm, Al 396.152nm, Ti 334.94nm, La 398.852nm。

1.3 试剂及标准溶液

盐酸: ρ 1.19 g/mL; 硝酸: ρ 1.42 g/mL; 磷酸: 1+1; 硫酸: 1+1; 柠檬酸: A.R. 固体。

标准溶液: Co 5.0 mg/mL; Ni 10.0 mg/mL; Cr 10.0 mg/mL; Fe 1.0 mg/mL; W 1.0 mg/mL; Nd 1.0 mg/mL; Y 1.0 mg/mL; Nb 0.10mg/mL; Ta 0.10mg/mL; Zr 0.10mg/mL; Mo 1.0mg/mL; Al 0.10mg/mL; Ti 0.10mg/mL; La 0.10mg/mL。

2 试验方法

2.1 试样的处理

称取 0.1000 g 试料置于 150 mL 烧杯中, 加入 10

~ 20 mL 盐酸; 1~3 mL 硝酸, 缓慢加热溶解。经磷酸和硫酸处理 [DZ-40G 试料需在冒硫酸烟时滴加硝酸, 以消除黑色不溶物; 测 Zr 时不加磷酸 (1+1); 测 GH188 中的 La 时可不加硫酸 (1+1)] 后, 加入适量水和 1g 柠檬酸, 加热溶解, 冷却至室温后, 移入 100mL 容量瓶中, 加入 1mg 钪作为内标, 用水稀释至刻度, 摇匀。

2.2 标准溶液的配制

低标溶液: 试剂空白溶液。

高标溶液: 于试剂空白溶液中按表 2 所列加入匹配所需的元素标准溶液和待测元素的标准溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。

2.3 测量

按选定的仪器工作条件, 于 ICP-AES 仪器上对低标溶液、高标溶液和试样溶液进行测量。

3 结果与讨论

3.1 试样的溶解试验

分别称取上述三种试样 0.1~0.5g, 置于 150mL 烧杯中, 加入不同量的盐酸和硝酸, 缓慢加热溶解, 试验结果表明: MP159 合金可完全溶解。GH188 合金加入 5 mL 磷酸 (1+1) 后, 继续加热至冒磷酸烟, 可得透明溶液。DZ-40G 合金中含碳 (0.15%~0.55%)、铬 (25%) 和钨 (8%) 等, 于盐酸和硝酸中加入高氯酸, 或过氧化氢, 或滴加 15~50 滴氢氟酸均未能使试料完全溶解, 有黑色不溶物, 光谱定性得知, 不溶物中含有大量的铬。DZ-40G 试料于 20mL 盐酸, 3mL 硝酸中微热一段时间后加入 5mL 磷酸 (1+1) 和 5mL 硫酸 (1+1), 继续加热至冒硫酸烟, 滴加约 1mL 硝酸, 反复操作三次, 即可除去黑色不溶物。

曾试验用美国 QMAX4000 型微波溶样炉溶解 DZ-40G 试样 (0.2 和 0.5g), 条件是 10~20mL 盐酸, 2mL 硝酸, 3mL 过氧化氢, 10min, 可获得透明试液。

3.2 试液介质的影响试验

在三种不同介质盐酸和硝酸、硫酸、磷酸和磷酸 (各加入等量的基体元素 (钽、钼、钨) 中, 对 Ta、Zr、Ti 进行了测定, 结果表明:

(1) Ta、Zr、Ti 的测得值与合成值有差异, 但不大 (除 Zr 在硫-磷酸介质中外)。

(2) Zr 在硫酸-磷酸介质中测得值下降到近 1/10, 因此测定 Zr 不宜有磷酸存在, 可能与磷酸锆沉淀有关^[3]。

(3) Ta 的测得值明显偏高, 这是因为三种介质试液中均有基体元素钽、钼和钨, 而钽和钼干扰 Ta 的测定。

3.3 共存元素的影响试验

查表得到测定 Nb, Ta, Zr, Mo, Al, Ti, La 等元素含量时的主要干扰元素, 但该研究是在干扰元素存在量是被干扰元素存在量 10 倍条件下进行的, 待测元素与主要干扰元素为 (括号中为干扰元素): Nb (Ti), Ta (Fe), Zr (Y), Mo (Fe), Al (Mo), Ti (Nb), 待测元素 La 有发现干扰元素存在。

试验结果如下:

(1) Nb (1.0mg) 受到共存元素 Ti (5.0mg) 的影响不大 (回收率为 103.0%), 大于 Nb 量 20 倍, 25 倍和 50 倍的 Ni, Cr 和 Co 的影响也不大 (回收率均小于 110.0%)。

(2) Ta (0.40mg) 受 Fe (10.0mg) 的影响很显著 (回收率为 134.3%), 50.0 mg Co 可使 0.4 mg Ta 的测定值高出 1 倍多 (回收率为 218.7%)。25.0 mg Cr 亦存在干扰 (回收率为 116.5%)。

(3) Zr (1.0mg) 受 Co (50.0mg) 的影响相当大 (回收率为 122.7%), 但最严重的是钽 (1.0mg) 的干扰, 它可使 Zr 的测得值高出 1.5 倍 (回收率为 256.7%), 本试验表明与 Zr 等量的钽就会造成严重干扰。此外 Ni 对 Zr 的测定也有干扰, 但影响不大。

(4) Mo (3.0mg) 受到共存元素铁 (10.0mg), 钽, 钼, 钨的影响也很小。

(5) Al (0.2mg) 受 Mo (1.0~10.0mg) 的正干扰明显, 随着 Mo 量的增加, 正干扰也很快递增, 9 mg Mo 可使 0.2 mg Al 的测得值高出 1 倍多 (回收率达 202.0%)。

(6) Ti (0.50mg) 受到共存元素 Nb (1.0mg) Co, Cr, Ni, Fe 的影响很小。

(7) La (0.50mg) 受到基体元素 Co (50.0mg), Cr (25.0mg) 和 Ni (25.0mg) 的影响很小。

消除干扰所采取的方法, 一般有扣除干扰系数法和基体匹配法, 但干扰系数受试验条件 (介质、温度等) 的影响较大, 不便采用。而基体匹配法是一种简便的消除干扰的方法, 在高标溶液中加入与试样中含量相当的干扰元素量即基体匹配法来消除试样中共存干扰元素对待测元素带来的影响, 效果很好 (参见表 4)。

3.4 内标元素的影响试验

由于内标元素的存在可以有效地校正操作条件变化对分析信号的影响^[3], 因此在 ICP-AES 中已得到广泛的应用。依据 “A 族元素以 A 族元素为内标, B 族元素以 B 族元素为内标, 其信号比随功率变化则相对较小” 的试验结果^[4], 对 Nb, Ta, Zr, Mo, Ti, La 6 种 B 族元素, 本试验拟选择 B 族稀土元素 (镧~钪) 作为内标元素, 常用的稀土元素为钪、钆和铈。

鉴于钕对待测元素锆有严重干扰的事实, 因而不宜选用钕作为本试验的内标元素; 此外, 由于本试验用 ICAP-61 型未带钕 c 的通道, 因而只可选择用 Nd 作为内标元素。至于 A 族元素 Al 最好是选用 A 族元素作内标, 但考虑到使用二种内标元素将增加工作量, 而 ICP 具有高的温度和强的激发能力, 内标元素的选择没有经典发射光谱法那么严格^[3], 因而本试验选用 Nd 作为测定 Al 的内标元素。

3. 4. 1 有无内标元素的对比试验

有无内标元素的对比试验, 结果列于表 1。

表 1 有无内标元素的对比试验 (%)
Table 1 Comparative test with and without
internal standart elements (%)

待测元素	内标元素	待测元素加入量/mg	平均测得值 (n= 11)	相对误差	S	RSD
M o	无 1mg Nd	6. 00	6. 58	+ 9. 67	0. 28	4. 2
			6. 09	+ 1. 50	0. 07	1. 1
T i	无 1mg Nd	3. 00	3. 25	+ 8. 34	0. 19	5. 8
			3. 02	+ 0. 67	0. 04	1. 3
Nb	无 1mg Nd	0. 50	0. 56	+ 12. 0	0. 024	4. 3
			0. 51	+ 2. 0	0. 0065	1. 3
T a	无 1mg Nd	0. 40	0. 44	+ 10. 00	0. 0216	4. 9
			0. 41	+ 2. 50	0. 0067	1. 7
Al	无 1mg Nd	0. 30	0. 35	+ 16. 67	0. 0121	3. 5
			0. 33	+ 10. 0	0. 0050	1. 6
Zr	无 1mg Nd	0. 20	0. 22	+ 10. 0	0. 0098	4. 5
			0. 20	+ 2. 00	0. 0052	2. 6
La	无 1mg Nd	0. 10	0. 11	+ 10. 0	0. 0054	5. 0
			0. 10	+ 1. 00	0. 0030	3. 0

试验数据表明:

- (1) 加入内标元素 Nd 后可使测量精密度得到明显改善。
- (2) 加入内标元素 Nd 后测量的准确度得到较大提高。其中 Al 的测量结果表明内标元素的作用不明显, 与未选用 A 族元素作其内标元素有关。
- (3) 内标元素的有无对待测元素不同含量的影响不同, 当待测元素的含量较高时, 其影响较大。

3. 4. 2 内标元素用量试验

为确定本研究过程中内标元素钕的最适宜用量, 进行了内标元素用量的选择试验, 结果如下:

表 2 ICP-AES 法测量前高标溶液中
待测元素、匹配元素的的配制 (mg)
Table 2 Prearetion of high standart solution (mg)

	Nb	Ta	Zr	Mo	Al	Ti	La	Co
MP159	0. 70			10. 00	0. 60	3. 50		35. 0
DZ-40G		0. 50			3. 00	0. 50		55. 0
	55. 0			0. 50				
GH188							0. 50	35. 0

表 3 ICP-AES 法测量前高标溶液中
匹配元素及酸度的配制 (mg)

Table 3 Prearetion of matched elements
and in high standart solution (mg)

	Cr	Ni	Fe	W	HCl/ mL	HNO ₃ /mL	H ₃ PO ₄ /mL	H ₂ SO ₄ /mL
MP159	20. 0	25. 0	10. 0		10	1		
DZ-40G	25. 0	10. 0		8. 0	20	3	5	5
	25. 0	10. 0		8. 0	20	3		10
GH188	25. 0	25. 0	5. 0	15. 0	20	3	5	

表 4 ICP-AES 法测定铌、钽、锆、钼、铝、钛、镧的结果 (%)

Table 4 The determinated results (%) of Nb, Ta, Zr, Mo, Al, Ti, La by ICP-AES

试样牌号	元素	X	S	RSD	加入量	平均测得量	平均回收率	A 厂结果	B 厂结果	化学法测得值
MP159	Nb	0. 56 (n= 12)	0. 0097	1. 8	1. 00	1. 54	97. 25	0. 53	0. 608	
	M o	7. 04 (n= 12)	0. 0855	1. 3	1. 00	8. 03	98. 75	7. 02	7. 00	
	Al	0. 28 (n= 12)	0. 0104	3. 8	0. 50	0. 78	99. 00	0. 26	0. 27	
	T i	3. 04 (n= 12)	0. 0471	1. 6	1. 00	4. 06	101. 75	2. 97	3. 04	
DZ-49G	T a	0. 33 (n= 12)	0. 0137	4. 1	0. 40	0. 72	96. 88			
	Zr	0. 175 (n= 8)	0. 0037	2. 2	0. 184	0. 36	100. 28			0. 172
	Al	1. 24 (n= 12)	0. 0360	3. 0	2. 00	3. 26	100. 88			
	T i	0. 16 (n= 9)	0. 0073	4. 5	0. 30	0. 47	101. 68			
GH188	La	0. 053 (n= 4)	0. 0019	3. 5	0. 50	0. 56	100. 90		0. 041	0. 050

Nd 加入量为 1.0~4.0mg, 测得值: Mo 为 6.03, 5.94, 6.03, 6.05, 6.02mg (加入量为 6.00mg); Ti 为 2.99, 2.93, 3.02, 2.99, 2.99mg (加入量为 3.00mg), 均与加入量一致。故本试验选用 Nd 的加入量为 1.0mg。

3.5 试样分析结果

按表 2 和表 3 配制高标溶液。按试验方法分析试样的结果列于表 3。

分析表 4 的试验数据可知, 上述 7 元素的精密度和加入回收结果是较满意的。MP159 中铌、钼、铝、钛的测量值同 A 厂和 B 厂复验的测得值是很接近的。DZ-40G 中钨的测量值同化学法 (HB5220.36-95) 的测定值一致; GH188 中镧的测量值同化学法 (HB5220.43-95) 的测定值一致。

3 结论

(1) 本文采用 ICP-AES 法测定钴基高温合金中 Nb, Ta, Zr, Mo, Al, Ti, La 结果的精密度和加入回收试验结果符合成分分析要求。

(2) 复验结果和用航标化学法对照结果可知, ICP-AES 法测定值是准确的, 可用于钴基高温合金中上述 7 种元素的测试。

参考文献

- [1] M 汤普森, J M 沃尔什. ICP 光谱分析指南 [M]. 符斌, 殷欣平译. 北京: 冶金工业出版社, 1991.3.
- [2] 陈寿椿. 重要无机化学反应 (第三版). 上海: 上海科学技术出版社, 1994.
- [3] 郑建国, 周勤, 钱浩雯, 张展霞. 分析测试学报, 1993, 12 (5): 7.

收稿日期: 2000-12-08; 修订日期: 2002-03-03

作者简介: 刘文虎 (1938-), 男, 研究员, 联系地址: 北京市 81 信箱 21 分箱 (100095)。

* * * * *

(上接第 9 页)

参考文献

- [1] Takeuchi E, et al. Magnetohydrodynamics in Process Metallurgy [M]. Warrendale, PA: TMS, 1992.
- [2] Asai S. Metallurgical Aspects of Electromagnetic Processing of Materials in Liquid Metal Magnetohydrodynamics [M]. MA: Kluwer Academic Publishers, 1989.
- [3] Series R W and Hurle D T J. The use of Magnetic Fields in Semiconductor Crystal Growth [J]. J Crystal Growth, 1991, 113: 305.

- [4] 葛云龙, 杨院生, 焦玉宁, 等. 金属学报, 1993, 29 (3): B134.
- [5] 杨院生, 刘清民, 焦玉宁, 等. 金属学报, 1994, 30 (5): B209.
- [6] Yang Y S, Liu Q M, Jiao Y N, et al. Application of Steady Magnetic Field for Refining Solidification Structure and Enhancing Mechanical Properties of 25Cr-20Ni-Fe-C Alloy in Centrifugal Casting [J]. ISIJ int, 1995; 35 (4): 389.
- [7] Wu X Q, Zhan Q, Yang Y S, Hu Z Q. Difference in As-cast Structures of Centrifugal Casting Heat-resistant Alloy Caused by Exerted Electromagnetic Field and Cooling Conditions [J]. J Mater Sci Let, 1998; 17: 1403.
- [8] Wu X Q, Yang Y S, Zhang J S, et al. Structure Characteristics in Industrially Centrifugally cast 25Cr20Ni Stainless Steel Tubes Solidified under Different Electromagnetic Field Intensity [J]. J Mater Eng Performance, 1999; 8 (5): 525.
- [9] Yang Y S, Hu Z Q. Solidification of Alloys in Electromagnetic Field [J]. Z Metallkde, 2000; 91 (4): 280.
- [10] Nakada M, Shiohara Y, Flemings M C. Modification of Solidification Structures by Pulse Electric Discharging [J]. ISIJ int, 1990; 30 (1): 27.
- [11] 干勇, 仇圣桃, 萧泽强. 连续铸钢过程数学物理模拟 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [12] Kurz W, Fisher D J. Fundamentals of Solidification [M]. Lausanne-Switzerland: Trans Tech Publications, 1984.

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (项目编号: 59995440-4)

收稿日期: 2002-01-25; 修订日期: 2002-06-25

作者简介: 郭明虎 (1974-), 男, 湖北枣阳人, 硕士, 研究方向为金属凝固控制与组织性能, 联系地址: 中国科学院金属研究所高温合金研究室 (110016)。

* * * * *

NASA 在太空进行材料试验

作为 NASA 国际空间站材料试验的一部分, 有数百种材料将接受太空环境的考验。太空中有极端的紫外线辐射, 原子氧, 高度真空和其它污染, 对某些材料有严重的降质作用。这是地球上的材料试验室很难完全模拟的。这些材料在太空环境暴露 6 个月以后返回地球, 研究人员将确定太空环境对这些将用于制造空间飞行器的先进材料有哪些影响。其目的在于发展用未来航天器的先进材料和延长多次返回地球的材料的使用寿命。例如, 在太空试验的涂料是暴露在高剂量的太阳紫外线辐射和其它辐射中, 而地球上的涂料只受到低水平辐射, 这样的研究有利于发展随时间延长而很少降质的涂料。被搭载进行试验的材料包括: 太阳能电池, 空间飞行器防护层, 热控制材料, 光学材料, 润滑材料, 各种涂料和涂层等。人们对其中三个超薄磁带样品很感兴趣, 因为它们与一次性使用的推进器小型开伞系统的磁带类似。

(全宏声)