

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.04.013

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES) 法测定 镍-铬基高温合金 GH4133B 中铝、铌、钛、铬、铁

罗 枫

(宝鸡钛谷新材料检测技术中心有限公司,陕西 宝鸡 721013)

摘要 GH4133B 是 Ni-Cr 基沉淀硬化型变形高温合金,近年来我国还没有适宜的国家检测标准,基于此对样品主要元素含量准确测定方法进行了研究和探讨。采用盐酸-硝酸体系对 GH4133B 镍基高温合金进行溶解,确定了盐酸和硝酸比例为 8 : 3,混合酸用量为 11 mL,用 ICP-OES 法快速准确地对 GH4133B 镍基高温合金中铝、铌、钛、铬、铁元素含量进行测定;确定了各元素分析谱线为 Al 396.152 nm、Nb 309.417 nm、Ti 334.941 nm、Cr 267.716 nm、Fe 238.204 nm;建立了校准工作曲线,各元素线性相关系数均在 0.999 以上;优化仪器参数,消除基体干扰,测定了方法检出限,各元素检出限均小于 0.003%,各元素测定结果的 RSD/% 在 0.26% ~ 0.47% ($n=7$),加标回收率在 99.4% ~ 105%。有效解决了 GH4133B 镍基高温合金快速有效溶解及准确测定问题。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱法;GH4133B 镍-铬基合金;高温合金

中图分类号:O657.31;TH744.11

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)04-0059-04

Determination of Aluminium, Niobium, Titanium, Chromium, Iron in GH4133B Ni-Cr Superalloys by ICP-OES

LUO Feng

(Baoji Titanium Valley New Material Testing & Technology Center Co. Ltd., Baoji, Shaanxi 721013, China)

Abstract GH4133B is Ni-Cr precipitation hardening deformed Superalloys, in recent years, there is no suitable national standard in China. Based on this, the accurate determination method of the main elements in the sample was studied and discussed. The hydrochloric acid-nitric acid system was used to dissolve GH4133B nickel superalloys, the hydrochloric acid-nitric acid ratio was 8 : 3 with mixed acid dosage of 11 mL. The contents of aluminium, niobium, titanium, chromium, and iron in GH4133B nickel superalloys was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-OES). The analysis lines of aluminium, niobium, titanium, chromium, and iron were 396.152 nm, 309.417 nm, 334.941 nm, 267.716 nm, and 238.204 nm, respectively. The calibration curve was drawing, linear correlation coefficient of all elements were greater than 0.999. Instrument parameters were optimized to eliminate matrix interference, The method detection limit was determined, each element detection limit was less than 0.003%. The relative standard deviation of determination results was between in 0.26% and 0.47% ($n=7$), the recovery rate was from

收稿日期:2020-01-01 修回日期:2020-02-08

作者简介:罗枫,女,助理工程师,主要从事金属材料分析研究。E-mail:luolan1258@163.com

本文引用格式:罗枫. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES) 法测定镍-铬基高温合金 GH4133B 中铝铌钛铬铁[J]. 中国无机分析化学,2020,10(4):59-62.

LUO Feng. Determination of Aluminium, Niobium, Titanium, Chromium, Iron in GH4133B Ni-Cr Superalloys by ICP-OES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2020,10(4):59-62.

99.4% to 105%. The problems of fast effective dissolution and accurate determination of GH4133B nickel base superalloy are effectively solved.

Keywords inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; GH4133B Ni-Cr alloys; superalloys

前言

GH4133B 是镍-铬基变形高温合金, 具有良好的综合力学性能、屈服强度高, 有较高的热强性和热稳定性, 组织稳定, 抗氧化热腐蚀性好, 主要用作航空发动机的涡轮盘、导流片和承力环等重要承力部件^[1]。其主要化学成分有铝、铌、钛、铬、铁等元素, 每种化学元素含量对材料的机械性能等都有直接的影响。因此, 探究 GH4133B 高温合金中各元素含量的测定方法, 准确测定 GH4133B 高温合金中各元素含量, 将为其合金性能的研究、热处理方式和锻造工艺等方面的改进提供重要的参考依据。

ICP-OES 法准确、快速、简便^[2-3], 建立高效的镍-铬基高温合金中化学成分的 ICP-OES 测定法是高温分析工作者的需求。镍-铬基高温合金是非常复杂的合金材料^[4], 不同种类溶解方法存在差异, 各元素灵敏度、受干扰状况、检出限、稳定性等各方面的差异, 基于此, 对 GH4133B 镍-铬基高温合金酸溶体系及利用 ICP-OES 法快速、准确测定铝、铌、钛、铬、铁元素含量进行了探究, 并进行了精密度和加标回收实验。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Agilent 725 型电感耦合等离子体光谱仪(美国安捷伦科技有限公司), 工作参数: RF 功率 1.2 kW, 等离子气流量 15 L/min, 辅助气流量 1.5 L/min, 雾化器压力 200 kPa, 观测高度 10 mm, 蠕动泵速 15 r/min, 积分时间为 5 s, 积分次数 3 次。

1.2 试剂与材料

盐酸(优级纯), 硝酸(优级纯), Al、Nb、Ti、Cr、Fe 标准溶液为 1 000 mg/mL(德国 Merck 公司); 实验室用水(去离子水, 18.2 MΩ·cm); 高纯镍基体($w_{Ni} > 99.99\%$)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品溶液的制备

准确称取 0.10 g 试样(精确至 0.1 mg)于 100 mL 玻璃烧杯中, 加入 7 mL 盐酸, 1 mL 硝酸, 盖上表面皿, 高温加热, 待试样完全溶解后, 补加 1 mL 盐酸和 2 mL 硝酸, 冷至室温, 转入 100 mL 容量瓶中, 用

水稀释至刻度线, 摆匀。

1.3.2 校准溶液配制

称取 0.070 g 高纯镍基体 6 份, 分别于 100 mL 玻璃烧杯中, 加入 7 mL 盐酸, 1 mL 硝酸, 盖上表面皿, 高温加热, 待试样完全溶解后, 补加 1 mL 盐酸和 2 mL 硝酸, 冷至室温, 转入 100 mL 容量瓶中, 依据表 1 中各元素的浓度, 分别加入 Al、Nb、Ti、Cr、Fe 标准溶液, 用水稀释至刻度线, 摆匀。

表 1 校准溶液系列中各元素浓度

Table 1 Concentration of each element in

校准溶液	calibration solution series				/(mg·L ⁻¹)
	Al	Nb	Ti	Cr	
空白	0	0	0	0	0
标准-1	5	5	20	190	1
标准-2	10	10	30	210	2
标准-3	15	20	40	230	3
标准-4	25	30	50	270	4
标准-5	35	40	65	320	5

1.3.3 分析谱线的选择

根据仪器操作系统推荐, 预先在仪器上针对每种待测元素选择 3~5 条分析谱线, 根据 GH4133B 材料名义成分配制 Ni(700 mg/L)、Nb(15 mg/L)、Al(10 mg/L)、Cr(200 mg/L)、Fe(15 mg/L)、Ti(30 mg/L) 单标溶液, 在仪器上测定, 分别获得各单标溶液在所有选择的分析谱线处其他待测元素对其产生干扰的叠加光谱图。通过光谱图中待测元素谱线的信背比、灵敏度、受基体和其他元素的干扰情况优化仪器参数消除基体干扰, 选择待测元素分析谱线。

2 结果与讨论

2.1 样品的溶解方式

GH4133B 主要成分为铬、铁、钛、铌、铝等元素, 文献^[5-8]中镍基高温合金溶解的方式有很多, 本方法中采用常用实验试剂, 盐酸-硝酸、盐酸-硝酸-磷酸、盐酸-硝酸-氢氟酸三种酸系对样品进行溶解, 分别以盐酸-硝酸(8+3), 盐酸-硝酸-磷酸(10+1+4) 和盐酸-硝酸-氢氟酸(14+1+1) 三种溶解方式进行样品溶解实验。利用简单加热设施, 通过水浴加热和加热板方式对样品进行溶解, 结果发现不论采用哪种加热方式, 盐酸 + 硝酸 + 磷酸和盐酸-硝酸-氢氟

酸,样品溶解前期反应剧烈,但后期反应迟缓并且溶解不彻底;采用盐酸+硝酸对样品进行溶解,耗时较短,各元素均能在此介质中稳定存在,测定结果稳

定,因此选择盐酸+硝酸(8+3)对样品进行溶解。不同酸溶体系溶解试样现象见表2,各元素谱线发射强度随时间的变化见图1。

表2 不同酸溶体系溶解试样现象

Table 2 Different system of acid soluble dissolve sample phenomenon

酸体系	酸用量/mL	实验现象
盐酸-硝酸	8+3	1)直接将8 mL盐酸和3 mL硝酸一起添加对样品溶解,样品前期反应剧烈,但后期反应迟缓,且溶解不彻底,有残渣;延长加热时长和提高加热温度,样品溶解还是不彻底,也有残渣。 2)分次添加酸,先加7 mL盐酸和1 mL硝酸,试样反应迅速且彻底,再补加1 mL盐酸和2 mL硝酸,样品在介质中能稳定存在。
盐酸-硝酸-磷酸	10+1+4	1)直接将10 mL盐酸、1 mL硝酸和4 mL磷酸一起添加对样品溶解,样品前期反应剧烈,但后期反应迟缓,且溶解不彻底,有残渣,延长加热时长,对样品溶解没有太大影响。 2)分次添加酸,先加10 mL盐酸和1 mL硝酸,反应完全后添加4 mL磷酸,样品看似溶解完全,但放置一定时长杯底有黑色残留。
盐酸-硝酸-氢氟酸	14+1+1	1)将14 mL盐酸、1 mL硝酸和1 mL氢氟酸一起加入四氟烧杯对样品溶解,前期反应剧烈,后期反应缓慢,最后杯底有样品残留。 2)分次添加酸,先加14 mL盐酸和1 mL硝酸,反应平缓后添加1 mL氢氟酸,待停止反应,杯底有残留。

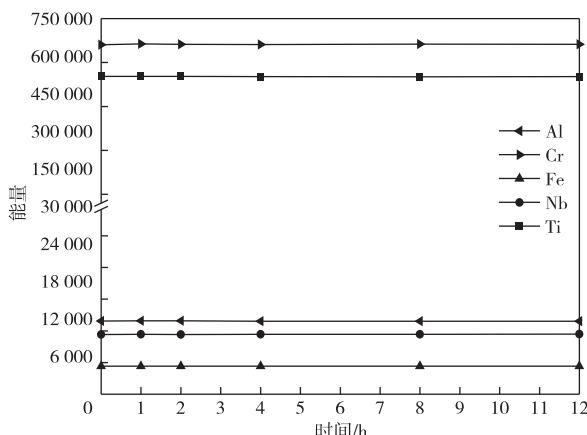


图1 各元素谱线发射强度随时间的变化

Figure 1 The trend of spectral line emission intensity of each element with the amount change of time.

2.2 分析谱线

根据“分析谱线的选择”,按照无干扰、灵敏度适合、信背比高的选择方式,确定了各元素的分析谱线,并设定了各分析谱线的左侧和右背景点,具体见表3。

表3 元素分析谱线波长及背景点

Table 3 Analytical line wavelength and background points of each element

元素	分析谱线波长/nm	左侧背景点/nm	右侧背景点/nm
Al	396.152	0.052	0.050
Nb	309.417	0.030	0.030
Ti	334.941	0.033	0.031
Cr	267.716	0.026	0.025
Fe	238.204	0.022	0.023

2.3 校准曲线、线性范围、线性方程、线性相关系数与检出限

在优化的仪器工作参数下,将制备好的系列校准溶液上机检测,建立校准曲线;在建立的校准曲线下连续对空白溶液进行11次测定,计算各元素测定结果的标准偏差,以3倍标准偏差作为方法检出限,10倍的标准偏差作为测定下限。线性方程、线性范围、线性相关系数与方法检出限数据见表4。

表4 线性方程、线性范围、线性相关系数和方法检出限

Table 4 Linear equation, linear range, linear correlation coefficient and method detection limit

元素	线性范围/%	线性方程	线性相关系数	检出限 w/%
Al	0.005~3.5	$y=42268x+192.81$	0.999 9	0.001 6
Nb	0.006~4.0	$y=40574x-1.93$	0.999 9	0.001 9
Ti	0.006~6.0	$y=181166x+3162.6$	0.999 9	0.000 4
Cr	0.002~32	$y=31229x+1853.7$	0.999 9	0.000 5
Fe	0.002~0.4	$y=30294x+218.64$	0.999 8	0.000 6

表4中各元素线性相关系数均大于0.999,表明校准曲线线性良好,线性范围宽,方法检出限均小于0.003%,因此采用ICP-OES法对GH4133B镍基高温合金中铝、铌、钛、铬、铁的测定满足分析要求。

2.4 精密度和准确度实验

按样品的制备方法将溶解好的样品上机测定7次,计算精密度,并按照测定结果进行加标回收实验。精密度和加标回收实验结果见表5。由表5看

出,各元素相对标准偏差(*RSD*)均小于 0.50%,说明测定结果稳定,一致性良好;加标回收率在

99.4%~105%,说明采用 ICP-OES 对样品测定结果准确、可信。

表 5 精密度和加标回收实验结果

Table 5 Precision test and recovery test results(*n*=7)

元素	测定结果 <i>w</i> /%							平均值 <i>w</i> /%	<i>RSD</i> /%	加标量 <i>w</i> /%	测得总量 <i>w</i> /%	回收率 <i>w</i> /%
	Al	Nb	Ti	Cr	Fe	Al	Nb					
Al	1.01	1.00	1.00	1.00	1.01	1.01	1.01	1.00	0.26	1	2.03	103
Nb	1.68	1.68	1.68	1.68	1.68	1.68	1.69	1.68	0.42	1	2.72	104
Ti	2.99	2.98	2.97	2.97	2.99	2.98	3.00	2.98	0.35	3	6.00	101
Cr	20.52	20.59	20.53	20.54	20.59	20.62	20.66	20.59	0.24	10	30.53	99.4
Fe	0.169	0.169	0.168	0.167	0.168	0.167	0.168	0.168	0.47	0.2	0.377	105

3 结论

采用盐酸-硝酸体系对 GH4133B 镍基高温合金进行溶解,用 ICP-OES 法准确测定了 GH4133B 镍基高温合金中铝、铌、钛、铬、铁元素的含量,解决了现实验室条件下对样品溶解及测定问题,具有一定的实用价值。但由于镍-铬基高温合金种类繁多,待测元素及性质不尽相同,因此对其他种类的镍-铬基高温合金,样品的溶解条件有待于在此基础上进行进一步探究。

参考文献

- [1] 《中国航空材料手册》编委会. 中国航空材料手册. 第 2 卷[M]:2 版. 北京: 中国标准出版社, 2002, 293-294.
China Aviation Materials Manual Editorial Board. China aviation materials manual. Second volume[M]: 2nd Edition. Beijing: China Standards Press, 2002, 293-294.
- [2] 罗海霞. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定不锈钢中的硅、锰、磷、铬、镍、钼、铜[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2):58-60.
LUO Haixia. Matrix matching and internal standard-ICP-OES were used to determine silicon, manganese, phosphorus, chromium, nickel, molybdenum and copper in stainless steel[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2):58-60.
- [3] 惠泊宁, 李维敏, 章海霞, 等. 均匀试验设计电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定 N36 钨合金中微量元素钠元素含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 61-64.
HUI Boning, LI Weimin, ZHANG Haixia, et al. Determination of trace sodium element in N36 zirconium alloy by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with uniform experimental design[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2):61-64.
- [4] 吕超, 曾浩, 王永明, 等. ICP-OES 法测定镍铬合金中 Si, Mn, Fe, Ti, Al, Cu 多种元素[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(1):61-64.
LYU Chao, ZENG Hao, WANG Yongming, et al. Determination of Si, Mn, Fe, Ti, Al, Cu in Ni-Cr alloy by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(1):61-64.
- [5] 李帆, 叶晓英, 赵海燏, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高温合金化学成分[M]. 北京: 机械工业出版社, 2014, 11:355-374.
LI Fan, YE Xaioying, ZHAO Haiyu, et al. Determination of chemical composition of superalloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2014, 11:355-374.
- [6] 邹智敏, 郭宏杰, 马洪波, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高铬镍基合金中微量钴[J]. 冶金分析, 2014, (7):74-77.
ZOU Zhimin, GUO Hongjie, MA Hongbo, et al. Determination of trace cobalt in high chromium nickel base alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(7):74-77.
- [7] 朱天一, 冯典英, 李本涛, 等. 镍基高温合金元素分析方法研究进展[J]. 化学分析计量, 2019, 28(3):121-122.
ZHU Tianyi, FENG Dianying, LI Bentao, et al. Research progress in element analysis methods of nickel base superalloys[J]. Chemical Analysis and Metrology, 2019, 28(3):121-122.
- [8] 张桢, 刘巍, 郭颖. 电感耦合等离子体质谱法测定镍基高温合金中 10 种元素[J]. 理化检验: 化学分册, 2016, 52(10):1201-1205.
ZHANG Zhen, LIU Wei, GUO Ying. Determination of 10 elements in nickel base superalloy by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2016, 52(10):1201-1205.