

惰气熔融-红外吸收法测定铬铝、钼铝中间合金粉中氧

刘攀¹, 张欣耀^{1,2}, 张毅¹

(1. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所(洛阳船舶材料研究所), 河南洛阳 471023;

2. 河南省船舶及海工装备结构材料技术与应用重点实验室, 河南洛阳 471023)

摘要: 铬铝(铝铬)、钼铝(铝钼)中间合金是重要的钛合金用新型合金剂, 准确测定其中的氧含量有利于从源头上指导钛合金的质量控制。称取(100±50) mg 样品采用锡囊包裹, 设定分析功率为 5.0~5.5 kW, 采用钢铁标准样品校准仪器(分析功率 4.0 kW), 使用石墨套坩埚进行测定, 建立了脉冲加热-惰气熔融-红外吸收法测定铬铝、钼铝中间合金粉中氧含量的方法。对样品量、分析功率进行了优化, 并重点探讨了锡囊、镍箔、镍篮为助熔剂对氧量测定的影响。结果表明, 助熔剂对氧含量的释放有较大的影响; 部分程度上, 镍箔、镍篮或会抑制或阻碍氧化铝中氧的释放, 造成铬铝、钼铝中间合金中氧的释放率和测定结果存在显著偏低及不稳定的质量风险。在选定的实验条件下, 方法检出限、定量限分别为 0.004%、0.012%, 定量范围为 0.012%~0.58%。按实验方法分析铬铝、钼铝合金粉状样品, 结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$) 不大于 6%, 极差显著小于参考 YS/T 1075.7—2015《钼铝、钼铝中间合金化学分析方法 第 7 部分: 氧量的测定 惰气熔融-红外法》计算的临界差(1.4 倍重复性限)。采用加入氧化铝粉的方法合成加标样品, 氧化铝中氧的回收率为 90%~109%。方法可适用于铬铝、钼铝中间合金粉中氧含量的测定, 并有望在以铬、钼为合金元素的钛合金用新型铝基中间合金(如铝钼铬、钼钒铝、钒铝锡铬)中得到推广和应用。

关键词: 惰气熔融; 红外吸收法; 氧; 铬铝; 钼铝; 铝基中间合金; 锡囊; 镍箔; 钛合金

中图分类号: O659.2; TF125.2⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)06-0013-08

钛合金用钒铝、铬铝、钼铝中间合金(俗称铝钒、铝铬、铝钼)是由质量分数不低于 50% 的高熔点合金与低熔点余量铝组成的二元中间合金^[1-2], 常见牌号有 AlV55、AlV85、AlCr50、Al-60Mo、Al-80Mo。钛、钒、铬、钼、铝的熔点分别约 1678、1890、1875、2620、660 °C, 密度分别约 4.5、6.1、7.2、10.3、2.7 g/cm³。在钛合金冶炼过程中, 若直接添加高熔点、较大密度的金属钒、金属铬、金属钼, 因熔点、密度差异, 合金元素易沉降、较难相溶, 造成成分偏析。上述钒铝、铬铝、钼铝中间合金能够以相对低的温度将钒、铬、钼合金成分加入至钛合金中, 能够显著改善合金成分的均匀性、克服偏析和不溶金属夹杂, 是冶炼 TC4、TB2、TC11、TC17 等含钒、铬、钼钛合金的重要添加剂^[3]。氧、氮、氢、碳是钛合金的间隙杂

质元素。其中, 氧能够与钛形成间隙固溶体, 显著提高钛合金的硬度、强度, 但会降低其塑形和韧性。因此, 国家标准 GB/T 3620.1—2016 对氧含量提出了明确的上限控制指标^[3]。为保证其强度, 实际生产常设定一定的控制下限。钛合金采用真空熔炼工艺, 其杂质主要来源于海绵钛、中间合金等原料和添加剂。因此, 准确测定铬铝、钼铝中间合金的氧含量有利于从源头上指导钛合金的质量控制。

铝基中间合金一般采用“铝热还原法”制备^[1-2], 或存在一定量的高熔点的氧化铝组分, 结合二元合金金属熔点的显著差异性, 对熔融法测定其气体含量的助熔剂(浴料)的选择带来了极大的困难。20 世纪, 宋忠训提出了铝钼合金^[4]、金属铬^[5]、金属钼^[6]中氧量分析的脉冲色谱法; 刁伟涛^[7]基于库仑

收稿日期: 2019-12-09

基金项目: 第七二五研究所科技创新项目(LW150602)

作者简介: 刘攀(1989—), 男, 工程师, 大学本科, 从事无机分析化学、冶金材料测试、数据统计分析及实验室管理工作;

E-mail: LIUPAN_LP@163.com

滴定法探讨了粉状铝中氧的测定。上述文献重点研究了氧的提取条件,尤其是助熔剂的影响,对铝基中间合金中氧量分析方法的开发奠定了基础。10余年来,惰气熔融-红外吸收法已取代色谱法、库仑滴定法,成为现行金属合金中氧含量分析的常规方法^[8-9],并在钢铁^[10]、钛合金^[11]、金属铬^[12]、钼^[13]中得到了应用。其中,已有文献^[14-18]报道了铝钒中间合金中氧量分析的惰气熔融-红外吸收法,推荐了锡囊^[14,19]、镍囊^[15,17]、镍篮^[16]、镍囊-镍篮^[17]、镍囊-石墨粉^[18]等不同的助熔体系,也给出了富有争议、甚至矛盾的适用性结论,如文献^[14]推荐锡囊,并指出镍囊、锡囊-镍篮会导致释放曲线呈现多峰,锡囊-石墨粉会造成曲线拖尾。标准YS/T 1075.7—2015《钒铝、钼铝中间合金化学分析方法 第7部分:氧量的测定 惰气熔融-红外法》^[15]规定其适用于钒铝、钼铝中间合金中氧量的测定,测定范围为0.010%~0.30%;然其编制说明仅给出铝钒合金适用性的5家实验室协同验证试验结果,未同期开展钼铝合金的适用性协同验证^[20-21]。本课题组前期探讨了铝基中间合金粉碎制样方法及氧量、粒径和均匀性的变化规律^[22]。除此,鲜见其他有关铬铝、钼铝中间合金中氧量分析研究的公开报道。

针对铬铝、钼铝中间合金中氧含量的检验需求与上述方法开发滞后或不完善的现状,本文以充分均匀的粉状样品,基于惰气熔融-红外吸收法探讨了样品量、分析功率、助熔剂等条件参数对氧含量试验的影响,尤其是助熔剂种类对测定结果与回收率的影响,从而完善、构建了铬铝、钼铝中间合金粉中氧含量的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及主要工作条件

ONH-2000 氧氮氢分析仪(德国 ELTRA 公司)。

工作条件:载气压力为 0.25 MPa;脱气气流为 75 L/h,分析气流为 30 L/h;脱气功率/时间为 6.0 kW/45 s,冲洗、稳定时间分别为 30、60 s,分析功率/时间为 5.5 kW/40 s;比较电平为 20 mV;峰高限值:8 V,最小、最大分析时间分别为 40、60 s。ELTRA 84 电子分析天平(ELTRA): $d=0.1$ mg;AB135-S 电子分析天平(梅特勒-托利多): $d=0.01$ mg。

1.2 材料

1.2.1 耗材

氮气(载气,洛阳华普气体科技有限公司): $\varphi \geq$

99.999%;高纯石墨坩埚(常州伟康石墨制品有限公司);TC-436 外坩埚、TC-436 内坩埚;锡囊(北京有色金属研究总院): $\phi 5$ mm $\times 11.0$ mm,0.17 g;镍箔(钢研纳克检测技术有限公司):100 g/卷,厚度约 0.05 mm,使用前自制为尺寸约 2 cm $\times 2$ cm,0.13~0.20 g 箔片;高纯免洗镍篮(辽宁中科天普自动化股份有限公司):A 型,1.0 g, $w(O) \leq 0.0010\%$;纯铁屑(醴陵市茶山万财坩埚瓷业有限公司), $w(Fe) \geq 99.8\%$;石墨粉(北京立方联合化工技术研究院), $w(C) \geq 99.99\%$ 。

1.2.2 标准样品

仪器单点校准用钢铁标准样品:AR675(美国 Alpha 公司),批次号 514C, $w(O) = (0.058 \pm 0.004)\%$, $k=2$;系数验证用钢铁标准样品:AR1656(Alpha),批次号 214B, $w(O) = (0.0238 \pm 0.0016)\%$, $k=2$;AR645(Alpha),批次号 T39074410, $w(O) = (0.0052 \pm 0.0006)\%$, $k=2$ 。系数验证用钛合金标准样品:AR642(Alpha),批次号 914H, $w(O) = (0.110 \pm 0.012)\%$, $k=2$;AR641(Alpha),批次号 118B, $w(O) = (0.1958 \pm 0.0099)\%$, $k=2$ 。钛及钛合金氧、氮标准样品:GSB 04-2405-2008 Ti-O/N-4(宝钛集团有限公司,宝鸡钛业股份有限公司), $w(O) = (0.309 \pm 0.008)\%$, $k=2$ (k 为不确定度扩展因子)。

1.2.3 样品

样品:AlCr50(1#、2#、6#),Al-60Mo(3#、4#),Al-80Mo(5#),参考文献^[22]制备为均匀的粉状待测样品。

加标混合样品:使用 AB135-S 电子分析天平准确称取一定量的粉状样品,加入一定量的加标物(氧化铝,纯度不低于 99.99%, $w(O) = 47.07\%$),在密闭容器中充分混匀,制备待测加标样品。其中,Al-Cr50(1#)加标样品由 9.267 20 g AlCr50(1#)和 0.041 45 g 氧化铝混合制备;Al-60Mo(3#)加标样品由 9.356 10 g Al-60Mo(3#)和 0.032 95 g 氧化铝混合制备。

1.3 实验方法

1.3.1 仪器校准

设定分析功率为 4.0 kW,参考标准 GB/T 11261—2006 采用 0.50 g 钢铁有证标准样品基于单标准点校准程序确定校准系数,至少重复 3 次。

1.3.2 空白试验

将锡囊折叠、压紧,测定其空白值,至少重复 3 次,按信号积分峰面积予以扣除。

1.3.3 样品分析

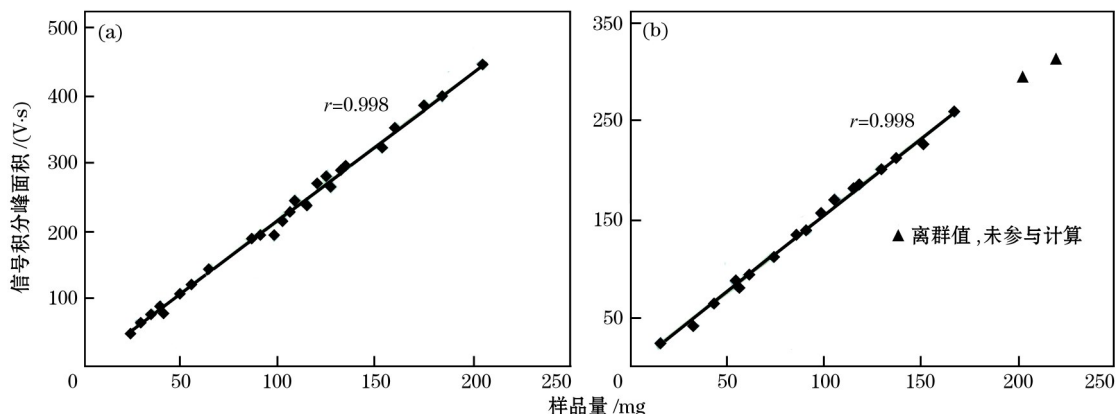
准确称取(100±50) mg 样品于锡囊中,小心挤压锡囊,赶尽囊内空气,包好、折叠成颗粒状,使用套坩埚^[14-15],按仪器说明书进行试验。需要注意的是,采用锡囊助熔法测定粉状样品易引起灰尘污染,应及时清理脉冲炉系统(如炉膛、上下电极)。

2 结果与讨论

2.1 样品量

称取 0.02~0.20 g AlCr50(1#)、Al-60Mo(3#)样品进行样品量优化试验,并绘制样品量对相应

的信号积分峰面积(已扣除空白试验峰面积)过原点的线性回归曲线。由图 1 可知,在 0.03~0.20 g 范围内,AlCr50(1#)的测定值为 0.364%(质量分数,下同),相对标准偏差(RSD)为 3.5%,线性相关系数(r)为 0.998。在 0.02~0.16 g 范围内,Al-60Mo(3#)的测定值为 0.243%,RSD 为 3.3%, r 为 0.998;但样品量大于 0.2 g 后,氧的释放率和测定值显著下降。随着样品量的增加,氧的释放曲线的最大峰值时间和结束时间逐渐后延,峰形变宽,坩埚内壁及炉膛污染物增加。综上,最佳样品量推荐为(100±50) mg。



(a) 铬铝合金 AlCr50(1#);(b) 钼铝合金 Al-60Mo(3#)。

图 1 样品量对铬铝、钼铝中间合金粉中氧量信号积分峰面积的影响

Fig. 1 Effect of sample mass on signal peak area of oxygen in Cr-Al and Mo-Al master alloy powder

2.2 分析功率

分析功率是影响样品能否充分熔融和氧元素是否完全释放的关键条件之一。按实验方法在 3.0~6.0 kW 范围内对 AlCr50(1#)、Al-60Mo(3#)样品进行分析功率优化试验,结果列于表 1。

由表 1 可见,当分析功率为 3.0 和 3.5 kW 时,铬铝、钼铝中间合金未能完全熔融,氧的释放率偏低。对于 AlCr50(1#),当分析功率为 4.0 和 4.5 kW 时,样品开始熔融,测定值为 0.18%~0.23%,释放曲线存在矮胖、扁平、拖尾现象;当分析功率分别为 5.0 和 5.5 kW 时,样品充分熔融,测定值分别为 0.370%、0.366%,氧释放完全,释放率一致,曲线呈单峰、近似对称平滑分布。对于 Al-60Mo(3#),当分析功率为 4.0 kW 时,样品开始熔融,但测定值偏低;当分析功率分别为 4.5、5.0、5.5 kW 时,样品充分熔融,测定值分别为 0.246%、0.247%、0.246%,氧释放完全,释放率基本一致,曲线呈单峰、平滑分布,但 4.5 kW 时有轻微拖尾现象。随着分析功率增加,释放曲线最大峰值逐渐提前,峰

形变好,但分析功率为 6.0 kW,铬铝、钼铝中间合金的测定值均略有下降,同时炉膛、坩埚内壁污染物增加。综上,推荐分析功率为 5.0~5.5 kW,脱气功率略高于分析功率,设定为 6.0 kW。

2.3 助熔剂

助熔剂是影响铝基中间合金中氧量分析的关键因素。气体分析助熔剂(包括浴料)有锡囊、锡片、镍囊、镍箔、镍篮、铁粒^[23]、石墨粉及金属铂等形态。对于粉状样品,助熔剂在降低熔点、促进熔融、改善气体提取的动力学和热力学环境的基础上,还应起到容器的作用。以 AlCr50(1#)、Al-60Mo(3#)、Al-80Mo(5#)样品为例探讨锡囊、镍箔、镍篮等常用助熔剂对氧量测定的影响,结果列于表 2。图 2 给出了锡囊作助熔剂的熔渣典型形貌。

由表 2 可见,采用锡囊、镍箔包裹样品,AlCr50(1#)、Al-60Mo(3#)可以完全熔融,释放曲线近正态分布,单峰、平滑、对称。但是,试验发现,以镍箔为助熔剂时,Al-60Mo(3#)有出现曲线严重拖尾与测定值异常偏低现象。过量镍(使用镍篮)存在下,

表 1 不同分析功率下铬铝、钼铝中间合金粉的氧量分析试验结果

Table 1 Determination results of oxygen in Cr-Al and Mo-Al master alloy powder at different analytical power

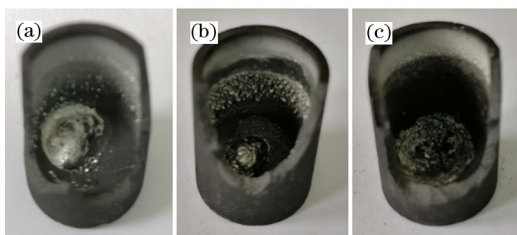
| 样品 Sample | 功率 Power/ kW | 测定值 Found w/% | 平均值 Average w/% | 标准差(s) Standard deviation w/% | 分析时间 Time/ s | 信号峰 Signal peak |
|--------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| AlCr50 (1#) | 3.0 | 0.002 | | | 60 | 弱峰,拖尾 |
| | 3.5 | 0.031 | | | 60 | 弱峰,拖尾 |
| | 4.0 | 0.229,0.214 | 0.222 | 0.011 | 60 | 矮胖峰、扁平峰,严重拖尾 |
| | 4.5 | 0.184,0.179,0.201,0.196 | 0.190 | 0.010 | 60 | 平滑单峰,拖尾 |
| | 5.0 | 0.377,0.353,0.380,0.353,0.393,0.364 | 0.370 | 0.016 | 43~47 | 平滑单峰,偶有轻微拖尾 |
| | 5.5 | 0.358,0.366,0.374,0.363,0.368,0.367 | 0.366 | 0.005 | 29~34 | 近似对称平滑单峰 |
| | 6.0 | 0.341,0.345,0.334,0.352,0.359,0.310 | 0.340 | 0.017 | 31~33 | 近似对称平滑单峰 |
| Al-60Mo(3#) | 3.0 | 0.029 | | | 60 | 弱峰,拖尾 |
| | 3.5 | 0.083 | | | 60 | 弱峰,拖尾 |
| | 4.0 | 0.228 | | | 60 | 矮胖峰,拖尾 |
| | 4.5 | 0.236,0.256 | 0.246 | 0.014 | 50,52 | 平滑单峰,轻微拖尾 |
| | 5.0 | 0.251,0.247,0.242 | 0.247 | 0.004 | 37~39 | 近似对称平滑单峰 |
| | 5.5 | 0.246,0.244,0.241,0.240,0.255,0.250 | 0.246 | 0.005 | 28~38 | 近似对称平滑单峰 |
| | 6.0 | 0.241,0.230,0.245 | 0.239 | 0.008 | 26~28 | 近似对称平滑单峰 |

表 2 不同助熔剂时铬铝、钼铝中间合金粉的氧量分析试验结果

Table 2 Determination results of oxygen in Cr-Al and Mo-Al master alloy powder with different fluxes

| 样品 Sample | 助熔剂 ^① Flux | 测定值 ^① Found w/% | 平均值 Average w/% | 标准差(s) Standard deviation w/% | 分析时间 Analytical time/s | 信号峰 Signal peak |
|--------------|--------------------------|--|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| AlCr50(1#) | 锡囊 | 0.358,0.366,0.374,0.363,0.368,0.367 | 0.366 | 0.005 | 29~34 | 近似对称平滑单峰 |
| | 镍箔 | 0.346,0.372,0.358,0.390,0.380,0.388 | 0.372 | 0.017 | 25~35 | 近似对称平滑单峰 |
| | 锡囊-镍篮 | 0.203,0.140,0.163,0.191,0.105 ^② ,0.172 | 0.162 | 0.036 | 60 | 扁平峰,拖尾、尾峰 |
| | 锡囊-石墨浴 | 0.253,0.241,0.239 | 0.244 | 0.008 | 60 | 扁平峰,严重拖尾 |
| | 锡囊-铁浴 | 0.376 | | | 60 | 扁平峰,严重拖尾 |
| Al-60Mo(3#) | 锡囊 | 0.246,0.244,0.241,0.240,0.255,0.250 | 0.246 | 0.005 | 28~38 | 近似对称平滑单峰 |
| | 镍箔 ^③ | 0.247,0.233,0.263,0.272,0.272 0.242,0.197,0.169 | 0.255 | 0.017 | 28~34 | 近似对称平滑单峰 |
| | 锡囊-镍篮 | 0.084,0.091 | 0.088 | 0.004 | 60 | 扁平峰,严重拖尾 |
| Al-80Mo(5#) | 锡囊 | 0.270,0.272,0.246,0.258,0.253,0.279 | 0.263 | 0.013 | 35~42 | 近似对称平滑单峰 |
| | 锡囊-镍篮 | 0.184,0.082,0.089,0.106 | 0.115 | 0.046 | 38~48 | 平滑单峰,轻微拖尾 |

注:①已分别测定并扣除不同助熔剂体系的空白值;②分析时间为 32s;③0.197%、0.169%未参与后续统计计算,曲线严重拖尾(达 60s)。



(a) AlCr50(1#);(b) Al-60Mo(3#);(c) Al-80Mo(5#)。

图 2 锡囊作助熔剂时铬铝、钼铝中间合金粉状样品的典型熔渣形貌

Fig. 2 Typical morphology of molten slag in Cr-Al and Mo-Al master alloy powders with the flux of tin capsule

1#、3#、5#中氧的测定值均显著偏低,易出现多峰、扁平峰、拖尾现象,表明氧的释放可能受到了抑

制或阻碍。综上,推荐锡囊为铬铝、钼铝中间合金氧含量分析用助熔剂。

2.4 仪器校准

惰气熔融-红外吸收法是一种相对分析方法,采用标准样品(CRM)校准仪器是实现量值溯源,确保结果准确度的关键。其中,标准样品与待测样品中的待测元素含量(样品量和待测元素质量分数的乘积)应接近。

目前,国内外尚无商品化市售铝基中间合金(如钒铝、铬铝、钼铝)气体分析标准样品。参考文献[4,17],采用 AR675 钢铁标准样品基于单标准点校准程序确定校准系数,并依据标准 GB/T 11261—2006^[10]、GB/T 4698.7—2011(方法二)^[24]测定系列不同氧含量的钢铁、钛合金标准样品以验证校准系

数的准确性,结果列于表 3。

由表 3 可见,试验结果基本在认定值的扩展不确定度($k=2, 2$ 倍标准差)区间内、偏倚小于方法重复性限;试验标准差与证书提供的标准差数值相当、极差小于方法临界差(1.4 倍重复性限)^[25]。以释放曲线信号积分峰面积(单位为 $V \cdot s$)为纵坐标,以氧

的质量(样品质量和认定值的乘积, μg)为横坐标,绘制上述系列钢铁、钛合金标准样品回归曲线,回归方程为 $y=0.668x-1.350, r=0.999$, 线性关系良好。综上,系列标准样品的测量结果与认定值具有较好的一致性,采用钢铁标准样品基于单标准点校准程序确定的校准系数准确、可靠。

表 3 钢铁、钛合金标准样品中氧的测定结果

Table 3 Determination results of oxygen in steel and titanium alloy certified reference materials

| 标准样品 CRM | 材质 Material | 测定值 Found $w/\%$ | 平均值 Average $w/\%$ | 标准差(s) Standard deviation $w/\%$ | 极差 Range $w/\%$ | 认定值 Certified $w/\%$ | 偏倚 Bias $w/\%$ | 重复性限(r) Repeatability limit $w/\%$ |
|------------------|----------------|--|--------------------------|--|-----------------------|----------------------------|----------------------|--|
| AR675 | 钢铁 | 0.0575,0.0568,0.0593 0.0596,0.0580,0.0593 | 0.0584 | 0.0011 | 0.0028 | 0.058±0.004 | +0.0004 | 0.0021 |
| AR1656 | 钢铁 | 0.0234,0.0235,0.0239 0.0241,0.0238,0.0243 | 0.0238 | 0.0003 | 0.0009 | 0.0238±0.0016 | 0.0000 | 0.0011 |
| AR645 | 钢铁 | 0.0054,0.0050,0.0051 0.0050,0.0054,0.0053 | 0.0052 | 0.0002 | 0.0004 | 0.0052±0.0006 | 0.0000 | 0.0003 |
| AR642 | 钛合金 | 0.116,0.106,0.116 0.113,0.121,0.113 | 0.114 | 0.0050 | 0.015 | 0.110±0.012 | +0.004 | 0.015 |
| AR641 | 钛合金 | 0.195,0.193,0.197 0.201,0.195,0.187 | 0.195 | 0.005 | 0.014 | 0.1958±0.0099 | -0.001 | 0.021 |
| GSB 04-2405-2008 | 钛合金 | 0.296,0.299,0.294 0.305,0.310,0.303 | 0.301 | 0.006 | 0.016 | 0.309±0.008 | -0.008 | 0.024 |

2.5 检出限、定量限和测定范围

惰气熔融-红外吸收法的检出限和定量限一般定义为空白试验标准差的 3 倍和 10 倍^[23]。方法空白值主要源于助熔剂,其标准差主要取决于助熔剂加入量、氧含量的变异性。取 10 颗锡囊,实测锡囊质量为 168mg,标准差为 2mg;氧质量分数为 0.0083%,标准差为 0.0007%。样品标称量以 100mg 计,锡囊引入的空白值为 0.014%,标准差为 0.0012%,计算得到的方法检出限、定量限分别为 0.004%、0.012%。

钢铁标准样品、钛合金标准样品与待测样品的

标称质量分别按 500mg、50mg 与 (100±50)mg 计,验证用系列标准样品中氧的质量为 26~290 μg ,结合空白试验,实验方法的测定范围为 0.012%~0.58%。

2.6 精密度试验

按实验方法分析铬铝、钼铝合金粉状样品中氧(表 4),结果的相对标准偏差($n=6$)不大于 6%,极差显著小于参考标准 YS/T 1075.7—2015《钒铝、钼铝中间合金化学分析方法 第 7 部分:氧量的测定 惰气熔融-红外法》^[15] 计算的临界差(1.4 倍重复性限)^[25],说明本文所建立方法的精密度较好。

表 4 铬铝、钼铝中间合金粉样品中氧的测定结果

Table 4 Determination results of oxygen in Cr-Al and Mo-Al master alloy powder

| 样品 Sample | 测定值 Found $w/\%$ | 平均值 Average $w/\%$ | 标准差(s) Standard deviation $w/\%$ | 极差 Range $w/\%$ | RSD ($n=6$)/ % | 重复性限(r) Repeatability limit $w/\%$ |
|--------------|-------------------------------------|--------------------------|--|-----------------------|------------------------|--|
| AlCr50(1#) | 0.358,0.366,0.374,0.363,0.368,0.367 | 0.366 | 0.005 | 0.016 | 1.4 | 0.034 |
| AlCr50(2#) | 0.091,0.079,0.093,0.088,0.089,0.083 | 0.087 | 0.005 | 0.014 | 5.8 | 0.019 |
| Al-60Mo(3#) | 0.246,0.244,0.241,0.240,0.255,0.250 | 0.246 | 0.005 | 0.015 | 2.4 | 0.028 |
| Al-60Mo(4#) | 0.161,0.187,0.180,0.183,0.173,0.174 | 0.176 | 0.009 | 0.026 | 5.2 | 0.024 |
| Al-80Mo(5#) | 0.270,0.272,0.246,0.258,0.253,0.279 | 0.263 | 0.013 | 0.033 | 4.8 | 0.029 |
| AlCr50(6#) | 0.123,0.142,0.134,0.134,0.130,0.124 | 0.131 | 0.007 | 0.019 | 5.5 | 0.022 |

2.7 加标回收试验

铬铝、钼铝中间合金中氧的存在形态有高熔点的氧化铝、合金氧化物(氧化铬、氧化钼)及表面化学吸附和物理吸附^[4]。参考文献[14,18]采用在合金粉中添加光谱纯氧化铝的方式配制加标混合样品。准确称取(100±50)mg加标样品,分别采用锡囊、镍箔作助熔剂,并测定其氧含量,进行加标回收试验,结果见表5。其中,本底量按表4试验结果计算。

表5 铬铝、钼铝中间合金粉状样品的加标(氧化铝)回收率试验

Table 5 Recovery test results with addition of Al₂O₃ of Cr-Al and Mo-Al master alloy powder

| 样品 Sample | 助熔剂 Flux | 本底量 Background w/% | 加标量 Added w/% | 测定总量 Total found w/% | 回收率 Recovery/% |
|---------------------|-------------|-----------------------|------------------|-------------------------|-------------------|
| AlCr50(1#) 加标样品 | 锡囊 镍箔 | 0.364 | 0.210 | 0.553,0.580,0.578,0.561 | 90,103,102,94 |
| | | | | 0.421, 0.369, 0.534 | 27,2,81 |
| Al-60Mo(3#) 加标样品 | 锡囊 镍箔 | 0.245 | 0.165 | 0.407,0.415,0.417,0.426 | 98,103,104,109 |
| | | | | 0.197,0.168,0.440 | -29,-47,118 |

与文献[6-7,14]相符合。

3 结语

针对颗粒状铝基中间合金实际样品中氧量分布均匀性差的问题,文献[19,22]探讨了粉碎制样方式、时间对粒径分布、氧含量变化趋势及分析精密度的影响,本文未再深入探讨,而以均匀的粉状样品对惰气熔融-红外吸收法测定铬铝、钼铝中间合金氧含量进行方法学研究,优化了样品量、分析功率、助熔剂等条件参数,并从检出限、定量限和测定范围、精密度、回收率进行了方法评价。

在分析功率为4.0kW下,采用钢铁标准样品校准仪器;设定铬铝、钼铝中间合金的分析功率为5.5kW,样品量为(100±50)mg,采用锡囊做助熔剂包裹粉状样品,使用石墨套坩埚进行分析,方法的检出限为0.004%,测定范围为0.012%~0.58%,精密度(以相对标准偏差表征, $n=6$)不大于6%。氧化铝加标样品中氧的回收率为90%~109%。其中,助熔剂对氧含量的释放有较大的影响,镍箔、镍篮在部分程度上会抑制或阻碍铬铝、钼铝中间合金(尤其是高含量氧化铝)中氧的释放。后续拟结合熔渣成分的微束、物相分析,从相图、热力学和动力学方面尝试机理解释。

本文建立的方法适用于铬铝、钼铝中间合金中氧含量的测定,并有望在以铬、钼为合金元素的钛合金用新型三元、四元铝基中间合金(如铝钼铬^[26]、钼钒铝^[27]、钒铝锡铬^[28])中得到推广和应用,对基于惰

气熔融-红外吸收法测定钛合金用铝基中间合金氧含量的方法开发与标准化,尤其是助熔剂的优化,富有警示意义与参考价值。在进行铬铝、钼铝等铝基中间合金中氧含量的日常检验和方法开发时,应高度关注镍箔、镍篮作助熔剂时引起测定结果异常偏低及不稳定的质量风险。

参考文献:

- [1] 国家发展和改革委员会.YS/T 676—2008 钼铝中间合金[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [2] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 579—2014 钒铝中间合金[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 3620.1—2016 钛及钛合金牌号和化学成分[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [4] 宋忠训.脉冲色谱法测定铝钼合金中的氧[J].分析试验室,1993,12(6):80-82.
SONG Zhong-xun.The determination of oxygen in aluminium molybdenum alloys by impulse heating gas chromatography[J].Chinese Journal of Analysis Laboratory, 1993,12(6):80-82.
- [5] 宋忠训.脉冲色谱法测定金属铬中的氧量[J].分析试验室,1994,13(5):42-43.
SONG Zhong-xun.Determination of oxygen content in chromium by pulse heating-gas chromatography[J].Chinese Journal of Analysis Laboratory,1994,13(5):42-43.
- [6] 宋忠训.脉冲惰性气氛熔融法测定钼中微量氧所用溶料的探讨[J].分析试验室,1989,8(5):30-32.
SONG Zhong-xun.The metal baths for the determination

- of microamount oxygen in molybdenum by impulse heating-melt in inert gas[J].Chinese Journal of Analysis Laboratory,1989,8(5):30-32.
- [7] 刁伟涛.粉状铝中氧的测定[J].分析化学,1985,13(10):728-732.
- DIAO Wei-tao.Determination of oxygen in powdered aluminium[J].Chinese Journal of Analytical Chemistry,1985,13(10):728-732.
- [8] 刘攀,杜丽丽,唐伟,等.无机固态材料中气体元素分析的现状与进展[J].理化检验:化学分册,2015,51(1):131-136.
- LIU Pan, DU Li-li, TANG Wei, et al. The status and progress of gas element analysis of inorganic solid materials[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2015, 51(1): 131-136.
- [9] 刘攀,杜丽丽,聂富强,等.惰气熔融-红外吸收/热导法在无机固态材料气体分析中的应用[J].冶金分析,2014,34(6):42-48.
- LIU Pan, DU Li-li, NIE Fu-qiang, et al. Application of inert gas fusion-infrared absorption or thermal conductivity method for gas analysis in inorganic solid materials[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(6): 42-48.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 11261—2006 钢铁 氧含量的测定脉冲加热惰气熔融-红外线吸收法[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 4698.7—2011 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 氧量、氮量的测定[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 4702.17—2016 金属铬 氧、氮、氢含量的测定 惰性气体熔融红外吸收法和热导法[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 4325.23—2013 钨化学分析方法 第23部分:氧量和氮量的测定 惰气熔融红外吸收法-热导法[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [14] 李岩,王强.铝钨合金中氧含量测定方法的研究[J].分析试验室(Chinese Journal of Analysis Laboratory),2010,29(suppl):331-333.
- [15] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 1075.7—2015 钨铝、钨钨中间合金化学分析方法 第7部分:氧量的测定 惰气熔融-红外法[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [16] 杨新能,冯宗平,罗平,等.脉冲惰性气体熔融法同时测定钨钨合金中的氧和氮[C]//ICASI'2014&CCATM'2014 国际冶金及材料分析测试学术报告会论文集.北京:中国金属学会,2014.
- [17] 四川省质量技术监督局.DB51/T 2043—2015 钨钨合金 氧、氮含量的测定惰性气体熔融-红外吸收法和热导法[S].四川:四川省质量技术监督局,2015.
- [18] 钟华.惰气熔融-红外吸收/热导法同时测定钨钨中间合金中氧氮[J].冶金分析,2014,34(12):7-12.
- ZHONG Hua. Simultaneous determination of oxygen and nitrogen in vanadium aluminum master alloy by inert gas fusion infrared absorption/thermal conductivity method[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(12): 7-12.
- [19] 孙宝莲,周恺,李波,等.制样方法对测定钨钨中间合金中钨铁硅碳氧的影响[J].冶金分析,2014,34(12):23-28.
- SUN Bao-lian, ZHOU Kai, LI Bo, et al. Effect of sample preparation on determination of vanadium, iron, silicon, carbon and oxygen in vanadium-aluminum master alloy[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(12): 23-28.
- [20] 中国有色金属标准质量信息网.6月泰安—有色稀粉标委一会议资料(行业标准《钨钨、钨钨中间合金化学分析方法 第7部分:氧量的测定》编制说明)[EB/OL]:2014-06-09[2019-12-05].<http://www.cnsmq.com/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=37&id=1763>.
- [21] 中国有色金属标准质量信息网.12月昆明—有色稀粉粉末标委一会议资料(钨钨、钨钨中间合金化学分析方法 第7部分——编制说明、意见汇总处理表)[EB/OL]:2014-11-27[2019-12-05].<http://www.cnsmq.com/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=37&id=1851>.
- [22] 刘攀,聂富强,李治亚.红外吸收法测定铝钨、钨钨、钨钨、钨钨合金中氧的分析条件和制样方法初探[C]//ICASI'2016&CCATM'2016 国际冶金及材料分析测试学术报告会摘要集.北京:中国金属学会,2016.
- [23] 刘攀,杜丽丽,聂富强.惰气熔融-红外吸收法测定药芯焊丝药粉中高含量氧[J].冶金分析,2014,34(9):53-57.
- LIU Pan, DU Li-li, NIE Fu-qiang. Determination of high content oxygen in flux-cored powders by inert gas fusion-infrared absorption method[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(9): 53-57.
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 4698.7—2011 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 氧量、氮量的测定[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [25] 国家标准化管理委员会.GB/T 6379.6—2009/ISO 5725-6:1994 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第6部分:准确度值的实际应用[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [26] 和平志,李彦宏,王昌建,等.一种铝钨钨中间合金及其制备方法:中国,CN201410734117.2[P].2015-04-08.
- [27] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 1023—2015 钨钨钨中间合金[S].北京:中国标准出版社,2015.

Determination of oxygen in chromium-aluminum and molybdenum-aluminum master alloy powder by inert gas fusion-infrared absorption method

LIU Pan¹,ZHANG Xin-yao^{1,2},ZHANG Yi¹

(1. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China;2. Henan Key Laboratory of Technology and Application of Structural Materials for Ship and Marine Equipment, Luoyang 471023, China)

Abstract: Chromium-aluminum and molybdenum-aluminum master alloys are important novel alloying agents for titanium alloy. The accurate determination of oxygen content is advantageous to the quality control of titanium alloy from the origin. (100±50) mg of sample was weighed and wrapped with a tin capsule. The analytical power was set at 5.0-5.5 kW. It was determined in graphite double-crucible using standard steel sample to calibrate the instrument (the analytical power was 4.0 kW). The determination method of oxygen content in chromium-aluminum and molybdenum-aluminum master alloy powder by pulse heating-inert gas fusion-infrared absorption was established. The sample mass and analytical power were optimized. The effect of flux type including tin capsule, nickel foil and nickel basket on the determination of oxygen was discussed. The results showed that the release of oxygen was greatly affected by the flux. To some extent, the nickel foil or nickel basket as a flux maybe hinder the release of oxygen in aluminum oxide, resulting in the quality risk of significantly lower and instable release rate and measurement results of oxygen in chromium-aluminum and molybdenum-aluminum master alloys. Under the selected experimental conditions, the limit of detection and limit of quantification was 0.004% and 0.012%, respectively. The quantitation scope was 0.012%-0.58%. The chromium-aluminum and molybdenum-aluminum alloy powder samples were analyzed according to the experimental method. The relative standard deviations (RSD, $n=6$) were less than 6%. The range was much lower than the critical tolerance calculated by 1.4 times repeatability limit, which was defined in YS/T 1075.7-2015 <Methods for chemical analysis of vanadium-aluminum and molybdenum-aluminum master alloys—Part 7: Determination of oxygen content—Inert gas fusion-infrared method>. The spiked sample was synthesized by adding aluminum oxide (Al_2O_3) powder, and the recoveries of oxygen in aluminum oxide were between 90% and 109%. The proposed method was applicable for the determination of oxygen content in chromium-aluminum and molybdenum-aluminum master alloy powder. It was expected to be popularized in the analysis of new aluminum-based master alloys using chromium and molybdenum as alloying element, for titanium alloy, such as aluminum-molybdenum-chromium, aluminum-molybdenum-vanadium and vanadium-aluminum-tin-chromium.

Key words: inert gas fusion; infrared absorption method; oxygen; chromium-aluminum; molybdenum-aluminum; aluminum-based master alloy; tin capsule; nickel foil; titanium alloy