

# 光电发射光谱法分析钛合金中的主要合金元素

陈超选 李海军 赵教育

(中国船舶重工集团第十二研究所,兴平 713102)

**摘要** 依据光电发射光谱仪光源激发机理,结合钛合金的材料性能,选用火花放电激励光源和时间分解脉冲分布测光法,绘制钛合金中主要合金元素的工作曲线,对 Al、V、Fe、Si、C、Mn、Cu、Mo、Sn、Zr、Ni、Cr 等元素进行光谱直接测定。测定结果与化学法测定结果基本一致,测定结果的相对标准偏差为 0.72%~4.27% ( $n=11$ )。

**关键词** 光电发射光谱法 钛合金 分析

钛合金是一种新型结构材料,具有密度小、强度高、耐蚀、耐热等优良性能<sup>[1]</sup>,广泛应用于航天、航空、船舶、石化、医疗器械等诸多领域。钛元素的化学活性很高,在高温下可与卤素、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、S、C、 $N_2$  等强烈反应。因此钛的熔炼、铸造、焊接等均应在真空或惰性气氛中进行,基于同样的原因钛合金的化学成分的光电发射光谱测试也必须在真空或惰性气氛条件下进行。化学成分是影响材料性能的关键因素,任何冶金产品其材料及中间产品的成分分析都非常重要。目前工业发达国家钛合金的成分分析主要采用先进的仪器,尤其以多元素同时定量测试的光电发射光谱分析为同行所关注,而国内大多仍然沿用经典的湿法分析,其前期的化学处理过程相当繁琐,分析周期长,分析成本高<sup>[2]</sup>。目前光电发射光谱仪在我国一些行业特别是军工行业普及率高,仪器大多具备或经过改造就可以达到分析钛合金的条件(基体和元素通道)。笔者通过试验,选用火花放电激励光源,时间分解脉冲分布测光技术,对钛合金进行光谱直接测定,该方法具有较低的检出限,对多数钛合金的结构依赖性小,简便、快速、准确。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

真空型光电发射光谱仪:PDA-5500 II 型,日本岛津公司;

氩气净化机:DMAr-3 型,大连光明气体净化设备厂;

JJW 交流精密净化稳压电源:5KVA 型,扬州华泰电子有限公司;

仪表车床:C0618 型,天津市仪表机床厂;

标准样品 175B-02162000-IARM-P、176B-02202004-IARM-P、177B-04032003-IARM-P、BSTSU-1~3-040899、654B、REVT2A-012202P1、REVT5A-012202P1、T13~15-072491、BSTSU-1

~3-040899:美国 Brammer Standard Company;

标准样品 BRTi6~7:德国 Breitlander GMBH。

### 1.2 光电发射光谱仪工作条件

放电电压:300 V;放电频率:330 Hz;预燃光源:普通火花源 600 脉冲;积分光源:火花源 1 500 脉冲;测光方式:时间分解脉冲分布测光法(PDA);电极:Ø2 mm 钨电极,顶角为 30°;氩气流量:分析时 10 L/min,待机时 0.2 L/min。

### 1.3 分析线对

当内标 Ti2 为 367.1 nm 时,元素的分析线对为:Al 237.3 nm; V 437.9 nm; Fe 259.9 nm; Si 251.6 nm; C 193.0 nm; Mn 293.3 nm; Cu 324.7 nm; Mo 277.5 nm; Sn 189.9 nm; Zr 349.6 nm; Ni 231.6 nm; Cr 267.7 nm。

### 1.4 样品制备

选取铸态或加工态均匀的块状样品,用车床将激发面加工成光洁的平面,其粗糙度为 Ra 级,试样激发面不应有夹杂、气孔裂纹或划痕,光洁面如有油污应用蘸有乙醇的脱脂棉擦拭干净,标样与试样的加工状态保持一致。

## 2 结果与讨论

### 2.1 激发光源

PDA-5500 II 型光电发射光谱仪具有光源性能优良、可调性高的特点。在分析过程中,通过试验对比,最终选用控波火花光源。因为该光源通过分析间隙的是平均电流,放电过程不会出现“零值”电流,电流密度大,因而具有较强的激发能力和较高的发光效率<sup>[2]</sup>;光谱仪的信噪比(SN)高,检出限低。由于放电时间可通过脉冲触发信号的宽度来控制,放电精度比一般光源高出几倍,相对标准偏差小,放电稳定,取样均匀,并且激发功率适当,降低了自吸,

适合钛合金的分析应用。

## 2.2 试样激发时的控制气氛

在发射光谱分析中,气氛的存在很大程度上影响着放电的光谱特性,如同试样物质进入等离子区的过程一样,也影响到分析结果的准确度和检出限<sup>[3]</sup>。由于钛合金对氧具有较大亲和力,氩气中超标的氧和水分对分析过程会造成毁灭性的破坏,放电过程中会在样品表面形成氧化膜。因此在特定气氛中进行试样的激发对钛合金光谱分析尤为重要。将高纯氩经氩气净化机净化后,由喷嘴送入火花室的分析间隙周围,保证了放电过程为浓缩放电,消除了空气对波长小于 200 nm 的真空紫外辐射吸收,依此利用紫外区的灵敏线来分析钛合金中微量的碳,同时也防止了氧杂质对金属试样激发时的选择氧化作用<sup>[4]</sup>,使放电过程更加稳定,提高了分析精度。

## 2.3 标准工作曲线

将所选用的标准样品在计算机中建立标准样品数据库,按照 1.2 中的工作条件在光电发射光谱仪上对每块样品至少激发 5 次以上,采集各元素的光强,扣除干扰元素的影响后,拟合工作曲线,经最小二乘法拟合计算曲线系数,曲线方程数学模型为  $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$ 。在实验条件下,对钛合金中 Al、V、Fe、Si、C、Cr、Zn 等元素进行线性考察,大多数元素都成良好的线性,个别元素符合二次曲线关系,曲线相关系数均在 0.985 以上。拟合曲线系数列于表 1。

## 2.4 精密度、准确度试验

在选定的实验条件下,对钛合金中的 Al、V、Fe、Si、C、Mn、Cu、Mo、Sn、Zr、Ni、Cr 进行测定,并与化学法测定结果进行比对,结果列于表 2。由表 2 可以看出,该方法测定结果的准确度较高,可以替代化学分析法。

## 3 结语

采用光电发射光谱法分析钛合金中的主要合金元素,通过绘制钛合金中各主要合金元素的光谱曲

表 1 被测元素的标准工作曲线系数

| 元素 | a               | b               | c             | d             |
|----|-----------------|-----------------|---------------|---------------|
| Al | 0.000 000 000 0 | 0.000 000 000 0 | 1.134 444 73  | -0.937 959 9  |
| V  | 0.001 654 354   | 0.054 938 465 0 | 0.170 662 083 | -0.048 566 93 |
| Fe | 0.000 000 000   | 0.009 690 130 0 | 0.119 375 250 | -0.096 752 93 |
| Si | 0.000 000 000   | 0.000 000 000 0 | 0.033 723 077 | -0.146 223 10 |
| C  | 0.000 899 175   | -0.010 170 32   | 0.042 000 795 | -0.065 296 67 |
| Mn | 0.000 000 000   | 0.000 000 000   | 0.023 478 389 | -0.078 687 46 |
| Cu | 0.000 000 000 0 | 0.006 733 959   | 0.011 662 216 | -0.036 521 03 |
| Mo | 0.000 000 000 0 | 0.021 884 734   | 0.351 370 072 | -0.137 426 94 |
| Sn | 0.000 000 000 0 | 0.000 000 000   | 0.030 230 523 | -0.157 068 00 |
| Zr | 0.000 000 000 0 | 0.033 494 059   | 0.231 292 641 | -0.065 177 37 |
| Ni | 0.000 000 000 0 | 0.000 131 674   | 0.011 924 923 | 0.001 070 10  |
| Cr | 0.000 000 000 0 | 0.034 423 360   | 0.192 693 508 | -0.046 216 43 |

表 2 精密度、准确度试验结果

| 元素 | 化学法       |                              | 光谱法 (n=11)  |       |           |
|----|-----------|------------------------------|-------------|-------|-----------|
|    | 测定值/<br>% | 检出限/<br>mg · L <sup>-1</sup> | 测定平均<br>值/% | RSD/% | 检出限/<br>% |
| Al | 6.11      | 1.0                          | 6.18        | 0.72  | 0.002     |
| V  | 4.12      | 0.4                          | 4.15        | 1.12  | 0.02      |
| Fe | 0.22      | 0.009                        | 0.22        | 1.58  | 0.01      |
| Si | 0.057     | 0.4                          | 0.057       | 2.69  | 0.03      |
| C  | 0.062     | 0.001 <sup>1)</sup>          | 0.064       | 4.27  | 0.004     |
| Mn | 0.065     | 0.03                         | 0.066       | 1.28  | 0.05      |
| Cu | 0.073     | 0.006                        | 0.074       | 1.45  | 0.003     |
| Mo | 0.067     | 0.3                          | 0.067       | 2.28  | 0.01      |
| Sn | 0.076     | 0.2                          | 0.078       | 2.00  | 0.005     |
| Zr | 0.068     | 0.3                          | 0.068       | 1.26  | 0.002     |
| Ni | 0.073     | 1.1                          | 0.074       | 0.81  | 0.03      |
| Cr | 0.070     | 0.7                          | 0.071       | 1.13  | 0.001     |

注:1)为红外定碳仪分析结果。

线进行定量分析,改变了有些设备厂“预置曲线”的方法,本法具有对多数钛合金的结构依赖性小的特点,分析结果的精密度、准确度较高。

## 参考文献

- 1 吴云书,许昌淦,钱友荣.现代工程合金.北京:国防工业出版社,1983.58
- 2 常发现.轻金属冶金分析.北京:冶金工业出版社,1992.
- 3 徐秋心,李国华,肖心甲.实用发射光谱分析.成都:四川科技出版社,1993.
- 4 翁永和,杨秀环.光电光谱分析原理.光谱实验室,1993.10(增刊):48.

## ULTIMATE ANALYSIS OF TI-ALLOY BY PHOTOELECTRIC EMISSION SPECTROMETRY

Chen Chaoxuan, Li Haijun, Zhao Jiaoyu

(The 12th Research Institute, CSIC, Xingping 713102, China)

**ABSTRACT** The determination of main alloy constituents such as Al, V, Fe, Si, C, Mn, Cu, Mo, Sn, Zr, Ni and Cr in titanium alloy by direct-reading photo-electric spectrometer was reported. The spark discharge excited plasma and the pulse distribution time-resolving techniques were combined. The standard curves for these elements were drawn. The determination results were consistent with those of chemical method. The RSD were 0.72% - 4.27% (n=11).

**KEYWORDS** photoelectric emission spectrometry, titanium alloy, analysis